THE FIELD MUSEUM LIBRARY
3 5711 00059 5620

LIBRARY

FIELD MUSEUM OF NATURAL HISTORY
FOUNDED BY MARSHALL FIELD
1893
CHICAGO

K. Akademie
van Weten-
schappen

Class [illegible]

KONINKLIJKE AKADEMIE
VAN WETENSCHAPPEN
-:- TE AMSTERDAM -:-

VERSLAG VAN DE GEWONE VERGADERINGEN DER WIS- EN NATUURKUNDIGE AFDEELING

- VAN 29 MEI 1915 -
TOT 27 NOVEMBER 1915

DEEL XXIV
(1STE GEDEELTE)

54296

JOHANNES MÜLLER :—: AMSTERDAM
: : DECEMBER 1915 : :

Q
57
A32W

INHOUD.

				Blz
Verslag	Vergadering	29 Mei	1915	1
„	„	26 Juni	»	187
„	„	25 September	„	437
„	„	30 October	„	659
„	„	27 November	„	851

Digitized by the Internet Archive
in 2017 with funding from
BHL-SIL-FEDLINK

https://archive.org/details/verslagvandegewo2411915

KONINKLIJKE AKADEMIE VAN WETENSCHAPPEN TE AMSTERDAM.

VERSLAG VAN DE GEWONE VERGADERING DER WIS- EN NATUURKUNDIGE AFDEELING VAN ZATERDAG 29 MEI 1915.

DEEL XXIV.

Voorzitter: de Heer H. A. LORENTZ.

Secretaris: de Heer P. ZEEMAN.

INHOUD.

Ingekomen stukken, p 2.

Mededeeling van het besluit van het Bestuur der Akademie om, op voorstel van de Commissie van uitvoering van het Zoölogisch Insulindefonds, uit de rente van dit fonds een subsidie van ƒ 350.— te verleenen aan de Ned. Entomologische Vereeniging, p. 3.

Installatie van de nieuwbenoemde leden, de Heeren J. F. VAN BEMMELEN, J. BÖESEKEN, F. M. JAEGER, G. VAN RIJNBERK, en E. D. WIERSMA, p. 3.

Mededeeling dat aan het kapitaal van 't VAN 'T HOFF-fonds door schenking eene waarde van ƒ 6000.— nominaal in effecten is toegevoegd, p. 3.

Advies van de Heeren W. H. JULIUS, J. P. KUENEN en A. C. C. G. VAN HEMERT naar aanleiding van een schrijven van Z. E. den Minister van Binnenlandsche Zaken betreffende brandgevaar in het Mauritshuis te 's-Gravenhage, p. 4.

De Heer J. K. A WERTHEIM SALOMONSON demonstreert een nieuwen chronoskoop, p. 6.

J. P. VAN DER STOK: „Het verband tusschen meteorologische toestanden in Nederland en in omliggende plaatsen. Luchtdrukking", p. 7.

P. ZEEMAN: „De meesleepingscoëfficient van FRESNEL voor verschillende kleuren". (2e gedeelte), p. 18. (Met één plaat).

P. ZEEMAN: „Over een mogelijken invloed van de meesleeping der lichtgolven bij verschijnselen op de zon", p. 28.

W. EINTHOVEN, F. L. BERGANSIUS en J. BIJTEL: „Over het gelijktijdig registreeren van electrische verschijnselen met behulp van twee of meer galvanometers en over de toepassing daarvan op de electro-cardiographie", p. 29.

W. REINDERS en F. GOUDRIAAN: „Over evenwichten in het stelsel Cu—S—O; het roostreactieproces bij koper". (Aangeboden door de Heeren S. HOOGEWERFF en F. A. H. SCHREINEMAKERS), p. 33.

L. BOLK: „De betrekking van het gebit der Marsupialia tot dat der Reptiliën en der Monodelphia". (Eerste mededeeling), p. 48.

J. A. J. BARGE: „Over de metamerologische beteekenis der cranio-vertebraalgrens". (Aangeboden door de Heeren L. BOLK en J. BOEKE), p. 72.

S. DE BOER: „Over het hartrhythme". IV. „Hartalternatie". (Aangeboden door de Heeren J. K. A. WERTHEIM SALOMONSON en G. VAN RIJNBERK), p. 82.

K. KUIPER Jr.: „De physiologie van de zwemblaas der visschen." III. (Aangeboden door de Heeren MAX WEBER en L. BOLK), p. 94.

JAN DE VRIES: „Bilineaire congruenties van ruimtekrommen, welke door netten van kubische oppervlakken worden bepaald", p. 105.

CHS. H. VAN OS: „Toegevoegde punten bij een complex van quadratische oppervlakken." (Aangeboden door de Heeren JAN DE VRIES en W. KAPTEYN), p. 116.

F. A. H. SCHREINEMAKERS: „In-, mono- en divariante evenwichten." I,. p. 120.

F. A. H. SCHREINEMAKERS en Mej. W. C. DE BAAT: „Verbindingen van het arsenigzuuranhydrid. II,. p. 130.

C. E. A. WICHMANN: „Over phosphoriet van het eiland Ajawi", p. 136.

J. J. VAN LAAR: „Eenige opmerkingen over den osmotischen druk". (Aangeboden door de Heeren H. A. LORENTZ en F. A. H. SCHREINEMAKERS), p. 142.

W. VOIGT: „Ueber die Dispersion der magneto-optischen Effekte bei Stahl und Kobalt im Ultraroten". p. 149.

P. EHRENFEST: „Opmerkingen over de capillariteitstheorie van den kristalvorm." (Aangeboden door de Heeren H. A. LORENTZ en H. KAMERLINGH ONNES), p. 158.

G. J. ELIAS: „Over eene algemeene electromagnetische stelling en hare toepassing op den magnetischen toestand eener getordeerde ijzeren staaf." (Aangeboden door de Heeren H. A. LORENTZ en H. KAMERLINGH ONNES), p. 166.

Aanbieding van boekgeschenken, p. 185.

Het Proces-verbaal der vorige vergadering wordt gelezen en goedgekeurd.

Ingekomen zijn :

1°. Bericht van den Heer F. A. H. Schreinemakers, dat hij verhinderd is de vergadering bij te wonen.

2°. Eene missive van Zijne Exc. den Minister van Binnenlandsche Zaken d.d. 12 Mei 1915 met bericht dat de benoemingen van de Heeren F. M. Jaeger, hoogleeraar te Groningen, G. van Rijnberk, hoogleeraar te Amsterdam, J. F. van Bemmelen, hoogleeraar te Groningen, J. Böeseken, hoogleeraar te Delft en E. D. Wiersma, hoogleeraar te Groningen tot gewone leden der Kon. Akademie van Wetenschappen door H. M. de Koningin zijn bekrachtigd.

Aangenomen voor kennisgeving.

3°. Brieven van de Heeren J. F. van Bemmelen, J. Böeseken, F. M. Jaeger, G. van Rijnberk en E. D. Wiersma, waarin zij, onder dankzegging voor de onderscheiding hun verleend door de benoeming tot gewone leden der Kon. Akademie van Wetenschappen, verklaren het lidmaatschap gaarne te aanvaarden.

Aangenomen voor kennisgeving.

4°. Een schrijven van den Hoofdingenieur-Directeur van den Rijkswaterstaat in de 8e Directie (Limburg) d.d. 21 Mei 1915, ter begeleiding van een schematische voorstelling van de bij een putboring voor drinkwater te Weert verkregen resultaten, alsmede van een afschrift van het scheikundig onderzoek van het water, verkregen op een diepte van respectievelijk 21 M. en 100 M.

Dit schrijven wordt met de bijlagen ter kennisneming gesteld in handen van de leden der Geologische Commissie.

5°. Eene circulaire van het Agentschap van het Keizerlijk Russisch Ministerie van Handel en Nijverheid voor België en Nederland, waarbij wordt toegezonden een exemplaar van het programma der voorwaarden, waarop door den Russischen Minister van Finantiën een internationale wedstrijd wordt uitgeschreven voor een onderzoek naar de denaturatie van alcohol en van de verschillende prijzen, welke voor dit onderzoek worden uitgeloofd en uiterlijk 1 Juli 1916 zullen worden toegekend.

Namens het Russische Ministerie wordt in de circulaire van het Agentschap verzocht op dezen wedstrijd de aandacht van belangstellenden te vestigen.

Wordt ter visie voor de leden gelegd.

6°. Een schrijven van Prof. FERNAND MEUNIER te Antwerpen d.d. 27 April 1915, waarin hij verzoekt zijn bijgesloten manuscript, getiteld: *„Nouvelles recherches sur quelques insectes des plâtières d'Aix en Provence"* ter uitgave in de Werken der Akademie aan te nemen.

De Voorzitter stelt het manuscript in handen van de Heeren K. MARTIN, G. C. J. VOSMAER en J. F. VAN BEMMELEN met verzoek daaromtrent in de volgende vergadering van advies te dienen.

7°. Een schrijven van het Bestuur der Ned. entomologische Vereeniging, waarin wordt dank gezegd voor de subsidie dit jaar aan de Vereeniging weer verleend uit de rente van het *Zoölogisch Insulinde-fonds*.

Ter toelichting hiervan deelt de Voorzitter mede dat, op voorstel van de Commissie van uitvoering van het Zoölogisch Insulinde-fonds, het Bestuur der Akademie het besluit heeft genomen uit de rente van dit fonds aan de Ned. entomologische Vereeniging voor dit jaar een subsidie van *f* 350.— te verleenen om weder de uitgave mogelijk te maken van een supplementdeel van haar tijdschrift.

8°. Eene missive van Zijne Exc. den Minister van Binnenlandsche Zaken d.d. 27 Maart 1915, waarin het advies der Akademie wordt gevraagd omtrent brandgevaar in het Mauritshuis te 's Gravenhage, op welk gevaar de Directeur van dit Museum gemeend heeft de aandacht van den Minister te moeten vestigen naar aanleiding van een opstel van Dr. N. J. VAN HUFFEL, voorkomende in eenige nummers van het tijdschrift „De Bouwwereld", welke nummers als bijlagen aan 's Ministers schrijven zijn toegevoegd.

Deze missive is, met de bijlagen door den Voorzitter bereids gesteld in handen van de Heeren W. H. JULIUS, J. P. KUENEN en A. C. C. G. VAN HEMERT met verzoek daaromtrent van advies te willen dienen.

Nadat de Heeren C. WINKLER en L. BOLK de nieuw benoemde leden, de Heeren J. F. VAN BEMMELEN, J. BÖESEKEN, F. M. JAEGER, G. VAN RIJNBERK en E. D. WIERSMA in de vergaderzaal hebben binnengeleid en deze hebben plaats genomen, worden zij door den Voorzitter welkom geheeten en met enkele waardeerende woorden geïnstalleerd.

Vervolgens deelt de Secretaris mede dat door schenking een waarde van *f* 6000.— nominaal in effecten is toegevoegd aan het kapitaal, dat het VAN 'T HOFF-fonds vormt.

Natuurkunde. — De Heer W. H. Julius brengt namens de daartoe aangewezen commissie het volgende advies uit naar aanleiding van een schrijven van Z. E. den Minister van Binnenlandsche Zaken, N°. 827 Afd. KW., d.d. 27 Maart 1915, betreffende brandgevaar in het Mauritshuis te 's-Gravenhage.

De commissie, door den Voorzitter der Natuurkundige Afdeeling aangewezen om het advies uit te brengen, door Z. E. den Minister van Binnenl. Zaken bij schrijven van 27 Maart 1915 gevraagd aangaande maatregelen tegen brandgevaar in het Koninklijk Kabinet van Schilderijen te 's-Gravenhage, heeft zich in de eerste plaats gewend tot den Directeur van genoemd Kabinet, die zelf den Minister op de wenschelijkheid van het instellen van een onderzoek hieromtrent had gewezen (in verband met een opstel van Dr. N. G. van Huffel in „De Bouwwereld" over brand).

Zoowel den Directeur van het Kabinet, Prof. W. Martin, als den Rijksbouwmeester, den Heer Knuttel, vond de commissie dan ook ten volle bereid tot het verstrekken van alle gewenschte inlichtingen over de beveiligingsmiddelen welke thans in het Mauritshuis worden aangewend.

Een gebouw, waarvan kap, vloeren, trappen, lambrizeeringen, enz. in hout zijn uitgevoerd, kan aan de hoogste eischen van veiligheid tegen brandgevaar uit den aard der zaak nimmer voldoen. Neemt men dit in aanmerking, dan mag gezegd worden dat het geheele stelsel van maatregelen tot het voorkomen, het tijdig opmerken en het blusschen van brand, die zou kunnen zijn ontstaan door toedoen van bezoekers, of door onachtzaamheid van personeel of werkvolk, of als gevolg van de verwarming door kachels, op onze commissie over het geheel een gunstigen indruk maakte. Wel is waar levert de aanwezigheid van vuur in een museum, vooral wanneer dit niet brandvrij geconstrueerd is, altijd eenig gevaar op; maar daar centrale verwarming volgens een systeem dat in het Mauritshuis zou kunnen worden toegepast, door de deskundigen geacht wordt, voor de schilderijen niet slechts een gevaar doch een beslist nadeel te zijn, moet men in het gegeven geval wel genoegen nemen met het kachelstelsel en met de stipte contrôle die op de behandeling der kachels wordt uitgeoefend.

Het dagelijks wegbrengen van de gedoofde kachels naar het overwelfde onderhuis; de geregelde rondgangen door het gebouw, streng nagegaan met behulp van contrôle-klokken; de aanwezige brandkranen en extincteurs; de directe electrische verbinding met de kazerne van de brandweer; de eveneens gecontroleerde nachte-

lijke bewaking buiten het gebouw; de aanwezigheid van ijzeren brandschermen; dit alles geeft voldoende waarborg dat, zoo al eens een begin van brand mocht ontstaan, spoedige onderdrukking zal kunnen plaats hebben.

Intusschen blijft het geraden, het gebruik van vlammen in of bij het gebouw te vermijden. De commissie geeft bijv. in overweging, niet toe te laten dat bij het soldeeren van dakgoten of andere metaaldeelen warmtebronnen worden gebezigd wier temperatuur hooger is dan 500° C. Immers er zijn voorbeelden dat na het gebruik van soldeerlampen houtwerk is blijven doorsmeulen onder het gesoldeerde metaal, zonder dat de werkman dit had opgemerkt, en dat dan na eenigen tijd brand uitbrak. Bij het afbranden van verf dreigen dergelijke gevaren. Door streng deskundig toezicht bij de uitvoering van reparaties enz. kunnen zij worden ontgaan.

Bijzondere aandacht heeft de commissie geschonken aan de vraag of het stelsel der bliksemafleiders geacht mocht worden te voldoen aan de eischen, die men tegenwoordig meent aan dit beveiligingsmiddel te moeten stellen.

De afleiders zijn indertijd aangebracht volgens aanwijzingen eener commissie, bestaande uit de Heeren Van der Waals, Lorentz en Kamerlingh Onnes, die in November 1895 haar antwoord op een desbetreffend schrijven van den Minister aan de Afd. der Akademie voorlegde (Versl. IV, blz. 158).

Sedert dat tijdstip hebben de algemeene gezichtspunten aangaande middelen tot bestrijding van het bliksemgevaar geen sterke wijzigingen ondergaan. Alleen zou men kunnen zeggen dat de nieuwere statistische, experimenteele en theoretische onderzoekingen op dit gebied er toe geleid hebben, thans nog meer dan vroeger waarde te hechten aan het maken van geleidende verbindingen tusschen het (zooveel mogelijk kooivormige) afleiderstelsel aan den buitenkant van het gebouw en de binnen het gebouw aanwezige metaalmassa's. In deze richting toch wijzen de resultaten der onderzoekingen van Lodge, Findeisen, Lindner, van Gulik, terwijl ook de commissies, die in de jaren 1906 en 1911 aan de Natuurk. Afd. der Akademie advies hebben uitgebracht over de bliksemafleiders van het Rijks Museum te Amsterdam en van de St. Janskerk te Gouda, gewicht hechtten aan het maken van zulke aansluitingen *binnen* het beschermde gebouw.

Bij een rondgang door het Mauritshuis is aan de tegenwoordige commissie gebleken, dat dit beginsel nog niet voldoende is in het oog gehouden. Snelle ontladingen in den afleider kunnen aanleiding geven tot zoo sterke spanningswisselingen in andere, vooral lange geleiders binnen het gebouw, dat brandwekkende vonken over-

springen indien metallische verbinding ontbreekt. Op den zolder nu bevinden zich bijv. lange ijzeren schoorsteenslapers, die eindigen op korten afstand van de (in het afleiderstelsel opgenomen) dakgoot. Een daar eventueel overspringende vonk zou het houtwerk van de kap doordringen en brand kunnen stichten. Zoo zijn er verschillende bedenkelijke plaatsen aan te wijzen. Een waterleidingbuis loopt op kleinen afstand langs een geisoleerde groote ijzeren deur, in wier nabijheid brandbaar materiaal (papier) is opgeborgen. De schilderijen hangen aan lange horizontale ijzeren stangen, die meestal slechts door kleine tusschenruimten van volgende stangen gescheiden zijn, hier en daar telefoondraden ontmoeten, of dicht bij deelen van het afleiderstelsel komen. Zulke situaties behooren vermeden te worden.

Indien geen overwegende technische of aesthetische bezwaren zich ertegen verzetten, verdient het aanbeveling, de metalen ophangstangen en balustrades te vervangen door dergelijke hulpmiddelen van hout. Mocht het evenwel noodig zijn, de genoemde metalen voorwerpen te behouden, dan sluite men ze aan het bliksemafleiderstelsel aan.

Bij inspectie van de afleiderstangen op het dak is aan de commissie gebleken dat sommige deelen daarvan sterk ingeroest zijn en geheel vernieuwd moeten worden. Van minstens evenveel belang als de jaarlijksche weerstandsmeting en de contrôle der grondverbindingen, is het geregeld nazien of de deelen van het afleiderstelsel over hunne volle lengte nog steeds de voldoende dikte bezitten.

De commissie stelt voor, dat aan den Technischen Dienst van de Rijks Telegraaf, die met het gewone toezicht op de afleiders is belast, thans worde opgedragen alle sterk ingevreten deelen van het bestaande afleidende net grondig te herstellen, en tevens alle plaatsen in het gebouw op te zoeken, waar de tot nu toe geïsoleerde metaalmassa's op korten afstand van eenig deel van het net zich bevinden, opdat door het aanbrengen van verbindingsdraden dan de veiligheid worde verhoogd.

Indien tijdens de uitvoering van die werkzaamheden wellicht nog overleg met de commissie gewenscht mocht worden, verklaart zij zich tot deze samenwerking gaarne bereid.

(*get.*) W. H. Julius.
,, J. P. Kuenen.
,, A. van Hemert.

De vergadering hecht hare goedkeuring aan dit advies, waarvan een afschrift met een begeleidend schrijven namens de Afdeeling aan den Minister zal gezonden worden.

Physiologie. — De Heer J. K. A. Wertheim Salomonson demonstreert een nieuwen chronoskoop.

Meteorologie. — De Heer VAN DER STOK doet eene mededeeling over: *„Het verband tusschen meteorologische toestanden in Nederland en in omliggende plaatsen. Luchtdrukking."*

1. Zoowel voor de kennis van het klimaat eener landstreek als voor de voorspelling van het weder is het van belang na te gaan, in hoeverre er verband bestaat tusschen de meteorologische gesteldheid binnen een beperkt gebied en eenige voor dit doel gekozen omliggende plaatsen, en in welke mate locale invloeden hierbij een rol spelen.

Een statistische behandeling, die tot empirische regelen voert, heeft het nadeel dat vele bijzonderheden, met name de secundaire verschijnselen, door de collectieve bewerking teloor gaan; zij kan echter het voordeel opleveren, dat bestaande verhoudingen voor den dag treden, die ook bij veeljarige studie der individueele verschijnselen niet kunnen worden opgemerkt, en indien zij al qualitatief bekend zijn, in quantitatieve verhoudingen worden voorgesteld. In de hier aangeboden mededeeling is, als het meest eenvoudige en principieele probleem, de vraag behandeld, welke het verband is tusschen de veranderingen van de luchtdrukking te De Bilt en Helder en eenige omliggende stations.

Een beschouwing van de isobaren voor de verschillende maanden, alsmede van den gemiddelden wind leert dat dit verband niet hetzelfde kan zijn in de verschillende jaargetijden; tot dezelfde conclusie voert de studie van de verhouding, die er bestaat tusschen de veranderingen van den barometerstand in het gebied van hooge drukking bij de Açoren en dat van lage drukking bij IJsland, wier wisselwerking een belangrijken invloed uitoefent op het klimaat van West-Europa.

Beide factoren leiden er toe om de waarnemingen in de maanden December, Januari en Februari als het geschiktste materiaal voor zulk een onderzoek te kiezen, dat daarom tot deze wintermaanden is beperkt.

2. De gevolgde methode van bewerking is eenvoudig maar, uit den aard der zaak, bewerkelijk.

Indien de afwijkingen van den gemiddelden barometerstand in het centrale punt en de omliggende stations worden aangeduid door x_1, $x_2 \ldots x_n$, dan kan, daar men hier te doen heeft met kleine grootheden, een lineaire betrekking worden aangenomen:

$$x_1 = b_{12}x_2 + b_{13}x_3 \ldots\ldots b_{1n}x_n = F_1, \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

en de coëfficiënten b kunnen berekend worden volgens de methode

der kleinste quadraten uit de n—1 vergelijkingen, die men verkrijgt door (1) achtereenvolgens te vermenigvuldigen met x_2, $x_3 \ldots x_n$ en te summeeren over alle vergelijkingen.

Stelt men:

$$\frac{\Sigma x_i^2}{n} = \sigma_i^2 \qquad r_{pq} = \frac{\Sigma x_p x_q}{n \sigma_p \sigma_q} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

waarin n het aantal vergelijkingen, σ de middelbare anomalie (Eng. standard deviation) en r_{pq} den correlatie-coëfficiënt (c.c.) tusschen x_p en x_q voorstellen, dan kunnen de n—1 vergelijkingen die uit (1) volgen, vervangen worden door het equivalente stel vergelijkingen

$$\left.\begin{aligned} r_{12} &= a_2 + a_3 r_{23} + a_4 r_{24} + \ldots a_n r_{2n} \\ r_{13} &= a_2 r_{23} + a_3 + a_4 r_{34} + \ldots a_n r_{3n} \\ &\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \\ r_{1n} &= a_2 r_{2n} + a_3 r_{3n} + a_4 r_{4n} + \ldots a_n \end{aligned}\right\} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (3)$$

Uit de berekende grootheden a_2, $a_3 \ldots a_n$ volgt dan:

$$b_{12} = \frac{\sigma_1}{\sigma_2} a_2 \quad , \quad b_{13} = \frac{\sigma_1}{\sigma_3} a_3 \ldots b_{1n} = \frac{\sigma_1}{\sigma_n} a_n .$$

De vergelijking (1) is natuurlijk slechts gedeeltelijk juist, daar de gegevens noodzakelijk onvolledig zijn; een maat voor die volledigheid wordt verkregen door te stellen:

$$R_1 x_1 = F_1$$

waaruit volgt

$$R_1^2 = \frac{\Sigma F_1^2}{\Sigma x_1^2}$$

of, door substitutie der waarden (2):

$$\begin{aligned} R_1^2 = {} & a_2^2 + a_3^2 + a_4^2 \ldots a_n^2 \\ & + 2a_2 a_3 r_{23} + 2a_2 a_4 r_{24} \ldots 2a_2 a_n r_{2n} \\ & + 2a_3 a_4 r_{34} + 2a_3 a_5 r_{35} \ldots 2a_3 a_n r_{3n} \\ & \ldots\ldots\ldots\ldots \\ & + 2a_{n-1} a_n r_{n-1\,.\,n} \end{aligned}$$

De grootheid R is dan de algemeene c.c. van de vergelijking (1) en de waarschijnlijke fout eener bepaling van x_1 wordt:

$$w = \alpha \sigma_1 \sqrt{1 - R^2} \qquad \alpha = 0.67449$$

Wenscht men ook de partieele c.c. te berekenen, die gedefinieerd worden als de c.c. tusschen x_p en x_q als alle overige waarden x nul zijn, dan heeft men, behalve de vergelijking (1), ook de n—1 overige:

$$x_2 = F_2 \quad , \quad x_3 = F_3 \ldots x_n = F_n$$

op te lossen en men vindt voor den partieelen c.c.:

$$\varrho_{pq} = \sqrt{b_{pq}\, b_{qp}} .$$

met behoud van het teeken van beide waarden b.

Voor de waarschijnlijke fout in den berekenden c.c. heeft PEARSON de formule gegeven :

$$f = {}^2/_3 \frac{1-r^2}{\sqrt{n}} .$$

Zij geldt voor het geval van normale verstrooiing der afwijkingen en moet, zal de berekende grootheid vertrouwbaar zijn, eenige malen kleiner zijn dan de c.c. zelf ; in de volgende tabellen is gesteld :

$$q = {}^r/_f .$$

3. De maandgemiddelden van den barometerstand op IJsland en in het Açoren-gebied zijn ontnomen aan de Deensche en Portugeesche jaarboeken van de 36 jaren 1875—1910. De IJslandsche waarden zijn gevormd uit de gemiddelden van drie stations nl. Berufjord, Grimsey en Stykkisholm.

Uit de Portugeesche jaarboeken zijn gemiddelde waarden berekend voor twee stations : Ponta Delgada (Açoren) en Funchal (Madeira) ; voor 1906—1910 zijn, in de plaats van laatstgenoemd station, die van Horta (Açoren) gebezigd. De maandgemiddelden, aldus verkregen en als normaal-waarden aangenomen, zijn in Tabel I samengesteld ; zij zijn niet gecorrigeerd voor hoogte boven zee, hetgeen voor het vormen der afwijkingen onnoodig was en alleen gegeven ten einde de overeenkomst aan te toonen, die er bestaat tusschen het jaarlijks verloop der verschillen in drukking en de correlatie-coëfficiënten der Tabel II.

TABEL I.

Maandgemiddelden barometerstand, 1875—1910, 700 mM. +

	Açoren	IJsland	Δ		Açoren	IJsland	Δ
Januari	65.0	48.3	+16.7	Juli	65.7	56.4	+ 9.3
Februari	64.2	50.6	13.6	Augustus	64.4	56.0	8.4
Maart	63.3	53.0	10.3	September	63.9	53.6	10.3
April	63.6	56.6	7.0	October	62.4	53.8	8.6
Mei	63.7	59.3	4.4	November	63.0	52.5	10.5
Juni	65.3	57.7	7.6	December	64.3	48.5	15.8

Hieruit blijkt, dat de luchtdruk-verschillen Δ het grootst zijn in de drie wintermaanden en het kleinst in Mei.

In tabel II vindt men de resultaten der berekeningen voor de onderlinge verhouding van de afwijkingen der normale waarden.

TABEL II.

Correlatie-coëfficiënten der afwijkingen. IJsland = 1, Açoren = 2.

	σ_1	σ_2	r	q	b_{12}	b_{21}
Januari	6.31 mM.	2.86 mM.	— 0.527	6.5	— 1.164	— 0.239
Februari	7.00	3.97	— 0.595	8.2	— 1.048	— 0.337
Maart	5.30	3.07	— 0.620	9.0	— 1.071	— 0.359
April	3.83	2.24	— 0.484	5.6	— 0.827	— 0.283
Mei	2.96	1.51	— 0.365	3.7	— 0.717	— 0.186
Juni	3.32	1.39	— 0.396	4.2	— 0.946	— 0.166
Juli	2.64	1.25	— 0.345	3.5	— 0.727	— 0.164
Augustus	3.01	1.21	— 0.376	3.9	— 0.933	— 0.152
September	3.56	1.18	— 0.485	5.7	— 1.459	— 0.162
October	4.36	2.31	— 0.469	5.3	— 0.885	— 0.249
November	5.52	2.87	— 0.421	4.5	— 0.810	— 0.219
December	5.04	2.97	— 0.541	6.8	— 0.919	— 0.318

Uit deze resultaten der rekening blijkt, met grootere zekerheid dan men uit graphische voorstellingen vermag te putten, dat het antagonisme tusschen de barometerschommelingen in het gebied der Açoren en het noordelijk deel van den Atlantischen Oceaan in alle maanden onmiskenbaar te voorschijn treedt. Uit het regelmatig verloop der waarden van r, ook in de zomermaanden, mag de gevolgtrekking worden getrokken, dat een waarde van $q = 3.5$ nog op zeer vertrouwbare resultaten wijst. Uit de vier ongeveer gelijke getallen toch met de kleinste q-waarden voor de maanden Mei—Augustus mag men opmaken, dat indien men deze maanden te zamen genomen had, dezelfde waarde $r = 0.37$ zou gevonden zijn, maar dan met een twee maal grootere zekerheid, of $q = 7.5$.

In zijn uitvoerige studie over correlaties tusschen maandelijksche schommelingen van luchtdrukking en temperatuur op 49 plaatsen in het Noordelijk Halfrond in de drie wintermaanden der jaren 1897—1906 geeft Exner[1]) voor den c.c. tusschen Stykkisholm en Ponta-Delgada de waarde $r = -0.479$ ($q = 5.0$), in goede overeenstemming met hetgeen Tabel II hieromtrent leert, terwijl ook het

[1]) F. M. Exner, Ueber monatliche Witterungsanomalien auf der nördlichen Erdhälfte im Winter. Sitz. Ber. Akad. d. W. Wien **122**, 1913 (1105—1240).

feit dat, bij gebruik van een bijna vier maal grooter getal van waarnemingen, de gevonden waarde *grooter* is, als een bewijs mag gelden voor de standvastigheid van het verschijnsel.

4. Als bron van geschikt materiaal voor het onderzoek naar de betrekking waarin de barometerschommelingen op verschillende plaatsen tot elkander staan, werd gekozen het „Dekadenbericht", uitgegeven door de „Deutsche Seewarte", dat in 1900 aanvangt en waarin voor vele stations tiendaagsche gemiddelden van den barometerstand worden bekend gemaakt, zoodanig dat er steeds drie per maand worden gevormd. Daarnevens zijn normaal-waarden gegeven, zoodat men terstond de afwijkingen daarvan voor de verdere bewerking in tabellen kan inschrijven. In verband met de resultaten der Tabel II werd het onderzoek beperkt tot de wintermaanden December 1900 t/m Februari 1914, als de meest sprekende, zoodat het aantal waarnemingen voor elke plaats 126 bedraagt.

Uit de hierin opgenomen stations werden de volgende stations

TABEL III.

Correlat e-coëfficiënten r, zekerheidsfactoren q en afstanden D.

Helder—Valencia	$r_{12} = 0.770$	$q = 30.8$	$D = 9°.2$
Helder—Clermont	$r_{13} = 0.727$	25.7	7°.25
Helder—Milaan	$r_{14} = 0.511$	11.5	8°.0
Helder—Neufahrwasser . .	$r_{15} = 0.633$	17.6	8°.35
Helder—Christiansund . .	$r_{16} = 0.609$	16.1	10°.3
Valencia—Clermont . . .	$r_{23} = 0.704$	23.2	10°.7
Valencia—Milaan	$r_{24} = 0.380$	7.4	14°.3
Valencia—Neufahrwasser .	$r_{25} = 0.247$	4.4	17°.4
Valencia—Christiansund. .	$r_{26} = 0.310$	5.7	14°.7
Clermont—Milaan	$r_{34} = 0.645$	18.4	4°.2
Clermont—Neufahrwasser .	$r_{35} = 0.246$	4.4	13°.15
Clermont—Christiansund .	$r_{36} = 0.058$	1.0	17°.5
Milaan—Neufahrwasser . .	$r_{45} = 0.370$	7.1	10°.8
Milaan—Christiansund . .	$r_{46} = 0.095$	1.6	17°.7
Neufahrw.—Christiansund .	$r_{56} = 0.746$	28.0	10°.4

gekozen, die in de vergelijkingen door hun rangnummer worden aangeduid, terwijl hierbij tevens de voor die stations berekende waarden van de middelbare anomalie zijn gegeven:

1. Helder $\sigma_1 = 6.96$ mM.
2. Valencia (W. kust Ierland) $\sigma_2 = 8.70$ „
3. Clermont (Z. Frankrijk) $\sigma_3 = 5.98$ „
4. Milaan (N. Italië) $\sigma_4 = 5.82$ „
5. Neufahrwasser (Oostzeekust Pruisen) $\sigma_5 = 6.30$ „
6. Christiansund (W. kust Noorwegen) $\sigma_6 = 8.45$ „

In Tabel III vindt men de verschillende correlatie-coëfficiënten benevens de onderlinge afstanden der stations, uitgedrukt in graden van den grooten cirkel overeenkomende met ongeveer 111 K.M.

Van grooter belang dan deze algemeene, onderling afhankelijke c.c. zijn, voor de kenschetsing der meteorologische toestanden, de regressie-vergelijkingen, die men in dit geval beter met den naam van meteorologische toestand-vergelijkingen zou kunnen bestempelen.

$$
\left.\begin{array}{lr}
x_1 = 0.238\, x_2 + 0.520\, x_3 + 0.011\, x_4 + 0.201\, x_5 + 0.292\, x_6 & 0.943 \\
x_2 = 0.928\, x_1 + 0.416\, x_3 - 0.096\, x_4 - 0.485\, x_5 - 0.112\, x_6 & 0.830 \\
x_3 = 0\ 680\, x_1 + 0.109\, x_2 + 0.242\, x_4 - 0.026\, x_5 - 0.336\, x_6 & 0.903 \\
x_4 = 0.038\, x_1 - 0.076\, x_2 + 0.594\, x_3 + 0.353\, x_5 - 0.150\, x_6 & 0.672 \\
x_5 = 0.457\, x_1 - 0.259\, x_2 - 0.054\, x_3 + 0.250\, x_4 + 0.396\, x_6 & 0.843 \\
x_6 = 0.929\, x_1 + 0.063\, x_2 - 0.822\, x_3 - 0.150\, x_4 + 0.573\, x_5 & 0.873
\end{array}\right\} \quad (4)
$$

(R)

De hieruit berekende partieele c.c. vindt men in Tabel IV, gerangschikt naar de grootte.

TABEL IV. Partieele correlatie-coëfficiënten.

Helder–Clermont	0.594	Valencia—Christiansund. .	0.084
Helder—Christiansund . .	0.521	Helder—Milaan	0.020
Neufahrw. –Christiansund .	0.476	Clermont –Neufahrwasser .	—0.037
Helder—Valencia	0.470	Valencia—Milaan	—0.085
Milaan—Clermont	0.379	Milaan—Christansund. .	—0.150
Helder—Neufahrwasser . .	0.303	Valencia–Neufahrwasser .	—0.355
Milaan Neufahrwasser . .	0.297	Clermont—Christiansund .	—0.526
Valencia—Clermont . . .	0.213		

Uit deze resultaten der rekening blijkt, dat de keuze der stations een goede is geweest, met uitzondering van Milaan dat, ofschoon slechts weinig verder van Helder dan Clermont en aanmerkelijk

dichterbij dan Christiansund en Valencia, toch een veel geringeren, praktisch geen invloed uitoefent.

Daar Clermont en Milaan op een afstand van slechts 4°.2 van elkander gelegen zijn, zou het mogelijk zijn, dat deze uitkomst een louter wiskundige beteekenis had ; de methode der bewerking toch brengt mede dat twee zeer dicht bij elkaar gelegen stations te zamen moeten beschouwd worden, terwijl het van onberekenbare factoren afhankelijk is hoe de gezamenlijke invloed over de beide punten verdeeld is, 't geen voor de berekening onverschillig is.

In dat geval echter zou de partieele c.c. tusschen Clermont en Milaan groot moeten zijn en tot de eenheid naderen, hetgeen door den c.c. 0.379 wordt weersproken.

Milaan blijkt dus buiten den kring van invloed te liggen, hetgeen uit een meteorologisch standpunt beschouwd ook volkomen begrijpelijk is, daar hier de invloed van Alpenketen en Middellandsche zee den boventoon voert.

Feitelijk zijn dus de vergelijkingen (4) slechts uit vier punten, rondom Helder gelegen, opgebouwd en de eerste vergelijking toont aan, dat deze voldoende zijn om tot een bedrag van ruim 94 % rekenschap te geven van de barometerschommelingen in het centrale gebied.

Daar mag aangenomen worden dat dit percentage, door meerdere stations in te voeren, nog vergroot kan worden, blijkt hieruit dat locale storingen een ondergeschikte rol spelen. Of deze uitspraak ook van den zomer mag gelden kan alleen door een nader onderzoek worden uitgemaakt.

Een tweede resultaat is, dat het meteorologisch veld geenszins als gelijkvormig naar verschillende richtingen kan worden beschouwd, daar de invloed van Clermont ruim twee malen grooter is dan die van het weinig verder af gelegen Valencia.

Voorts kan worden opgemerkt, dat in de vergelijkingen voor de omliggende stations zonder onderscheid het centrale punt een aanmerkelijk grootere rol speelt dan, omgekeerd, deze plaatsen voor Helder, hetgeen begrijpelijk is, daar het centrale punt den meteorologischen toestand over het geheele storingsgebied afspiegelt.

In de partieele c.c. wordt deze asymmetrie opgeheven en voor deze kan men dus de vraag stellen of en in welke mate de verhoudingen afhankelijk zijn van den afstand.

Neemt men aan dat dit verband lineair mag worden gesteld, zoodat

$$\varrho = 1 - kD$$

waarin D den afstand in graden uitdrukt en k een constante voorstelt,

dan vindt men voor Valencia, Clermont en Christiansund voor k resp.:

0.0576 0.0560 0.0465

voor Neufahrwasser echter de hiervan afwijkende waarde 0.0834.

Volgens deze betrekking zou, bij een gelijken afstand van 5° de partieele c.c. zijn

$\varrho_{12} = 0.711$ $\varrho_{13} = 0.720$ $\varrho_{15} = 0.583$ $\varrho_{16} = 0.767$.

Eindelijk moge de aandacht gevestigd worden op het opmerkelijk feit, dat dezelfde negatieve correlatie die tusschen het Açorengebied en IJsland op een afstand van ongeveer 35° is geconstateerd, eveneens en met dezelfde grootte blijkt te bestaan tusschen de stations Clermont en Christiansund, wier onderlinge afstand slechts half zoo groot is.

5. Ten einde de waarde der verkregen uitkomsten te kunnen beoordeelen schijnt het wenschelijk een soortgelijk onderzoek, maar op grond van ander materiaal en gedeeltelijk andere stations, uit te voeren.

Hiertoe zijn genomen de dagelijksche waarnemingen verricht te 7 u. v.m. zooals die in verschillende weerberichten worden gepubliceerd en te de Bilt in registers worden geboekt.

Als eerste groep van vier stations zijn gekozen de plaatsen: 1. de Bilt, 2. Ile d'Aix op de Westkust van Frankrijk, 3. Dresden, 4. Lerwick (Shetlandsche eil.). De afstanden der omliggende stations tot de Bilt zijn resp.:

7°.38 , 5°.42 , 8°.80 ,

het azimuth:

$N\,217°11'\,E$, $N\,97°44'\,E$, $N\,338°59'\,E$,

zoodat de onderlinge angulaire afstand ongeveer 120° bedraagt.

Het materiaal strekt zich uit over de acht wintermaanden: Januari, Februari, December 1912, Januari, Februari, December 1913 en Januari, Februari 1914 te zamen 240 waarnemingen.

De middelbare anomalieën zijn:

$\sigma_1 = 8.25$, $\sigma_2 = 7.79$, $\sigma_3 = 7.96$, $\sigma_4 = 10.72$ mM.

De c.c.

$r_{12} = 0.709$, $r_{13} = 0.868$, $r_{14} = 0.579$

$r_{23} = 0.532$, $r_{24} = 0.1475$, $r_{34} = 0.402$

Het in § 2 vermelde criterium, $q = r/f$ voor de waarde der berekende c.c. vindt hier geen toepassing, als bij maandgemiddelden en tiendaagsche gemiddelden, omdat dagelijksche waarnemingen geenszins als onafhankelijk van elkander kunnen worden beschouwd.

De toestand-vergelijkingen, uit deze waarden berekend zijn:

$$\left.\begin{aligned} x_1 &= 0.395\, x_2 + 0.568\, x_3 + 0.234\, x_4 \quad R_1 = 0\,957 \\ x_2 &= 1.370\, x_1 - 0.525\, x_3 - 0.346\, x_4 \quad R_2 = 0.821 \\ x_3 &= 1.207\, x_1 - 0.321\, x_2 - 0\,205\, x_4 \quad R_3 = 0.905 \\ x_4 &= 2.042\, x_1 - 0.873\, x_2 - 0.842\, x_3 \quad R_4 = 0\,751 \end{aligned}\right\} \quad . . (5)$$

Voor de partieele c.c., de onderlinge afstanden, de verandering k in den partieelen c.c. per graad afstand en de particelen c.c. bij een gelijken afstand van 5° van het centrum vindt men:

		$k = 5$
$\varrho_{12} = 0.735$	$k_{12} = 0.0358$	$\varrho_{12} = 0.821$
$\varrho_{13} = 0.828$	$k_{13} = 0.0318$	$\varrho_{13} = 0\,841$
$\varrho_{14} = 0.691$	$k_{14} = 0.0351$	$\varrho_{14} = 0.824$
	Gem. 0.0342	Gem. 0.829

$$\varrho_{23} = -\,0.411 \qquad D_{23} = 11°.10$$
$$\varrho_{24} = \;\;0.550 \qquad D_{24} = 14°.12$$
$$\varrho_{34} = -\,0\,415 \qquad D_{34} = 12°.50$$

6. Als tweede viertal stations zijn gekozen:

1. De Bilt, 2. Valencia, 3, Mühlhausen i. E. en 4. Sylt (eiland W. K. Sleeswijk-Holstein).

De afstanden van de Bilt tot de omliggende stations zijn resp.:

$$9°.48, \qquad 4°.57, \qquad 3°.39$$

het azimuth:

$$N\ 32°\ 40'\ E. \qquad N\ 161°\ 32'\ E, \qquad N\ 275°\ 13'\ E.$$

Ook voor deze plaatsen bedraagt de angulaire afstand ongeveer 120°, terwijl zij met de stations sub 5 genoemd ongeveer 60° verschillen.

De reeks van waarnemingen is dezelfde als die gebezigd is voor de vorige groep.

De middelbare anomaliën zijn:

$\sigma_1 = 8.25$, $\sigma_2 = 10.82$, $\sigma_3 = 7.30$, $\sigma_4 = 8.96$ mM., de c.c.:

$$r_{12} = 0.633 \quad , \quad r_{13} = 0.818 \quad , \quad r_{14} = 0.864$$
$$r_{23} = 0.480 \quad , \quad r_{24} = 0.433 \quad , \quad r_{34} = 0.528$$

De toestand-vergelijkingen hieruit volgende zijn:

$$\left.\begin{aligned} x_1 &= 0.140\, x_2 + 0.494\, x_3 + 0.510\, x_4 \quad R_1 = 0.976 \\ x_2 &= 2.417\, x_1 - 0.852\, x_3 - 1.034\, x_4 \quad R_2 = 0.722 \\ x_3 &= 1.457\, x_1 - 0.146\, x_2 - 0.653\, x_4 \quad R_3 = 0.905 \\ x_4 &= 1.595\, x_1 - 0.188\, x_2 - 0.693\, x_3 \quad R_4 = 0.934 \end{aligned}\right\} \quad . . (6)$$

Voor den partieelen c.c., de nog niet vermelde afstanden, de verandering k in den partieelen c.c. per graad afstand en den c.c. bij gelijken afstand van 5° vindt men:

		$k = 5$
$\varrho_{12} = 0.583$	$k_{12} = 0.0441$	$\varrho_{12} = 0.780$
$\varrho_{13} = 0.848$	$k_{13} = 0.0332$	$\varrho_{13} = 0.834$
$\varrho_{14} = 0.902$	$k_{14} = 0.0290$	$\varrho_{14} = 0.855$
	Gem. 0.0354	Gem. 0.823

$$\varrho_{23} = -0.352 \qquad D_{23} = 12°.03$$
$$\varrho_{24} = -0.440 \qquad D_{24} = 11°.45$$
$$\varrho_{34} = -0.672 \qquad D_{34} = 7°.17$$

Beide groepen bewijzen, dat reeds door een drietal goed gekozen omliggende stations de barometer-schommelingen in een centraal punt met groote zekerheid worden bepaald; de toestand-vergelijkingen van de Bilt leveren zelfs een grootere waarde van R dan de overeenkomstige vergelijking (4) en de vergelijkingen voor de drie oostelijke stations; Dresden, Mühlhausen en Sylt, vertoonen alle een waarde grooter dan 0.9. Daar men wellicht geneigd zou zijn de waarde van zulk een c.c. voor een werkelijke berekening te overschatten, schijnt het niet overbodig er op te wijzen dat, indien de middelbare anomalie betrekkelijk groot is — als in dit geval — ook groote c.c. nog een vrij groote mate van onzekerheid overlaten. Volgens de in § 2 gegeven uitdrukking toch worden de waarschijnlijke fouten eener bepaling uit (5) en (6) van de Bilt met $R = 0.957$ en 0.976 resp. 1.62 en 1.21 mM.; deze vergelijkingen echter leveren, als verg. (4), het bewijs dat locale invloeden een ondergeschikte rol spelen.

Evenals uit (4) blijkt uit (5) en (6), dat de invloed der oostelijke stations: Mühlhausen, Dresden en Sylt, dien der westelijke: Valencia, Ile d'Aix en Lerwick, aanmerkelijk overtreft.

Voor den partieelen c.c. tusschen Helder en Valencia is gevonden (tabel IV) 0.470, terwijl uit (6) voor de Bilt-Valencia volgt: 0,582, eene overeenkomst die, als men in aanmerking neemt dat het materiaal, waaruit zij berekend zijn geheel en al verschillend is, niet onbevredigend kan genoemd worden.

Zooals in § 3 is vermeld, zijn voor de eerste reeks algemeene normaal-waarden gebezigd, die gegeven zijn in de „Berichte", zoodat het niet onmogelijk is, dat hier de som der afwijkingen voor elke plaats niet juist gelijk nul is geweest, hetgeen natuurlijk invloed uitoefent op den berekenden c.c.

Daar echter de waarden van k, in het eerste onderzoek (§ 4) gevonden, alle grooter zijn dan die afgeleid uit de in § 5 en § 6 behandelde groepen, waaruit voor de eerste groep algemeen kleinere c.c. volgen, is het waarschijnlijker dat de oorzaak van dit verschil moet

worden gezocht in de onvoldoende uitgebreidheid van het materiaal van §§ 5 en 6; 240 dagelijksche waarnemingen toch zijn, wegens de onderlinge afhankelijkheid te beschouwen als minder waard dan 126 waarnemingen van tiendaagsche gemiddelden en, als algemeen verschijnsel bij statistische bewerking, is het bekend dat bij uitbreiding van het materiaal, de te berekenen verhoudingen steeds meer naderen tot een kleinste grenswaarde.

7. Ten slotte kan nog de vraag gesteld worden, hoe de toestandvergelijking wordt als de beide laatst behandelde groepen van drie omliggende stations te zamen worden genomen, zoodat de afwijking van de luchtdrukking in het centrale punt wordt bepaald door 6 omliggende stations, wier richting onderling ongeveer 60° verschilt.

De numeroteering der stations wordt dan:

1. de Bilt	5. Dresden
2. Valencia	6. Sylt
3. Ile d'Aix	7. Lerwick
4. Mühlhausen	

Daar hierbij de in §§ 5 en 6 gebezigde c.c. en producten alle gebruikt kunnen worden, was de arbeid hiervoor noodig betrekkelijk gering; voor deze berekening zijn dan nog noodig de volgende nog niet gegeven c.c.:

$$r_{23} = 0.670 \qquad r_{36} = 0.359 \qquad r_{67} = 0.744.$$
$$r_{25} = 0.360 \qquad r_{45} = 0.781$$
$$r_{27} = 0.543 \qquad r_{47} = 0\ 134$$
$$r_{34} = 0.888 \qquad r_{56} = 0.848$$

De toestand-vergelijking wordt dan:

$$x_1 = 0.140\ x_2 - 0.069\ x_3 + 0.624\ x_4 - 0.101\ x_5 + + 0.538\ x_6 + 0.015\ x_7 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (7)$$

Hieruit blijkt, dat de gevolgde methode van bewerking in dit geval in zooverre faalt dat, wegens den te kleinen afstand tusschen de opvolgende stations, negatieve coëfficiënten voorkomen zoodat hier een onderlinge verdeeling van invloed optreedt, die alleen als gevolg der rekening en geenszins als reëel moet worden beschouwd.

De vergelijking (7) toont dan ook groote overeenkomst met de eerste der verg. (6); om den anderen zijn de coëfficiënten klein of zelfs negatief. Herleidt men de vergelijking tot drie factoren door een gelijkmatige verdeeling der oneven genummerde coëfficienten over de even coëff., zoodat b.v.

$$coëff.\ x_2 = 0.624 - \frac{0.069 + 0\ 101}{2} = 0.539,$$

dan vindt men de van (6) weinig verschillende vergelijking:

$$x_1 = 0.113\ x_2 + 0.539\ x_3 + 0.495\ x_4$$

Beter nog dan uit de andere groepeeringen treedt in (7) de overwegende invloed der oostelijke stations Mühlhausen en Sylt op den voorgrond.

Een berekening der andere vergelijkingen en een partieele c.c. zou in dit geval alle beteekenis missen.

Als geheel beschouwd levert (7) toch een verbetering daar de algemeene correlatie-coëfficiënt zeer groot is nl.:

$$R = 0.9953$$

waaruit volgt, voor de berekening in één geval, de waarschijnlijke fout:

$$w = 0\ 539\ mM.$$

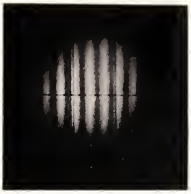
Natuurkunde. — De Heer Zeeman doet eene mededeeling over: *„De meesleepingscoëfficient van* Fresnel *voor verschillende kleuren."* (*Tweede gedeelte*).

Een eerste reeks van proeven werd genomen met geel, groen en violet (4358) kwiklicht. Daar de meesleepingscoëfficient slechts langzaam met de golflengte verandert, is zulk een groote homogeniteit van het invallende licht onnoodig, en levert het zelfs met het oog op de lichtsterkte een voordeel op met een beperkt deel van een continu spectrum te werken. In een tweede reeks van proeven heb ik daarom het licht van een booglamp (12 Amp.) ontleed met een spectroscoop van constante deviatie, dien ik als monochromator had ingericht, door het oculair weg te nemen en door een spleet te vervangen. De monochromator werd geijkt met kwik- en heliumlijnen. Bij iedere aflezing op den trommel van de schroef, die het tafeltje draait waarop het prisma zich bevindt, kon de *gemiddelde* golflengte van het gebezigde licht met eene nauwkeurigheid van enkele Ångstrom-eenheden bepaald worden. Zooals uit herhalingen der ijking in den loop der proeven bleek, kon die gemiddelde golflengte steeds met de genoemde nauwkeurigheid worden gereproduceerd. Dat nu is ruimschoots voldoende, daar bijv. in het groene deel van het spectrum door eene verandering van $\lambda = 5400$ in $\lambda = 5500$ en bij de meest voorkomende snelheid van het water, de verplaatsing der interferentiestrepen van 0.660 tot 0.675 van den streepafstand wordt. Zelfs eene verandering van 10 Å.E. in de golflengte van het gebezigde licht komt dus nog slechts met 0.0015 van den afstand der interferentiestrepen overeen, terwijl de waarschijnlijke fout van de einduitkomst van de orde 0.005 is.

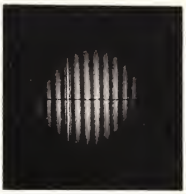
Om den stand der interferentiebanden te bepalen, heb ik behalve van oculairwaarnemingen bij een paar proeven, van twee of eigenlijk drie procédé's gebruik gemaakt. In één reeks van proeven was in

Stroom eerste richting.

1a $\lambda = 6870$ $p = 2.13$

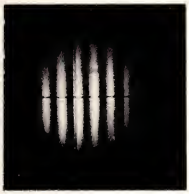


2a $\lambda = 4580$ $p = 2.16$



3a $\lambda = 4580$ $p = 2.26$

Stroom omgekeerde richting.

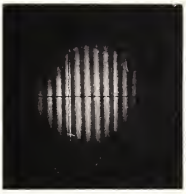


1b $\lambda = 6870$ $p = 2.13$

Uit a en b : $\Delta = 0.522$

2b $\lambda = 4580$ $p = 2.16$

$\Delta = 0.803$



3b $\lambda = 4580$ $p = 2.26$

$\Delta = 0.812$

4 $\lambda = 6870$ $p = 2.21$

$\Delta = 0.53$

5 $\lambda = 4500$ $p = 2.30$

$\Delta = 0.86$

HELIOTYPIE, VAN LEER, AMST

het focale vlak s (zie Fig. 1)[1]) een draaibaar en verschuifbaar dradennet aangebracht. Foto's van de interferentiebanden werden in het focale vlak van den kijker f opgenomen, waarbij gezorgd werd dat één draad evenwijdig aan de interferentiestrepen was geplaatst en een ander midden over het gezichtsveld liep. Een voordeel van deze methode is dat de verwisseling der photographische platen in het brandvlak van f geen stoornis in den relatieven stand van interferentiebanden en draadkruis kan brengen. Bij deze methode is het nogal moeilijk om aan het dradennet den juisten stand te geven, daar het zoo ver van den waarnemer verwijderd is. Buitendien moet het net uiterst fijn zijn wegens de sterke vergrooting van den kijker f.

In een tweede methode werd Rowland's kunstgreep[2]) voor de vergelijking van spectra gebezigd, zooals mij door Prof. Wood werd voorgesteld. Rowland plaatst een koperen plaat met longitudinale opening van dezelfde wijdte als de dikte van de plaat, en die om een horizontale as kan draaien voor de photographische plaat. De hoek van draaiing kan gemakkelijk tot 90° worden begrensd. Met twee fijne kwartsdraadjes, die loodrecht op het vlak van de draaibare koperen plaat zij aangebracht kon de juiste stand van die plaat worden beoordeeld, en eventueel worden gecorrigeerd.

Twee foto's volgens deze methode opgenomen, zijn op de Plaat in de figuren 4 en 5 gereproduceerd. Het buitenste systeem van interferentiebanden is verkregen terwijl het water in de eene richting door de buizen stroomt, terwijl die in het middenste vakje na omkeering van den stroom zijn opgenomen.

In Fig. 5 ziet men ook de schaduw van de fijne kwartsdraadjes.

Hoewel men volgens deze methode een duidelijk overzicht krijgt van de verplaatsing der interferentiestrepen en bijv. dadelijk ziet dat voor rood licht (Fig. 4) de verplaatsing anders is dan voor violet (Fig. 5), zoo is ze voor het verkrijgen van quantitatieve uitkomsten niet bijzonder geschikt. Een uitgebreid detailonderzoek leerde mij dat de onzekerheid der metingen grooter was dan waarop ik door de oculair waarnemingen was voorbereid. Het nadeel van de methode ligt vooreerst daarin, dat men bij de uitmeting der negatieven eenmaal op een interferentiestreep, vervolgens op twee stukken van een onderbroken streep moet instellen. Bij spectraallijnen is een dergelijke omstandigheid niet zoo erg, maar de moeilijkheid neemt toe in de waziger interferentiestrepen. Principieel echter is het een nadeel der methode dat men niet op overeenkomstige punten van de interferentiestrepen instelt.

[1]) Zie eerste gedeelte.

[2]) Ames, Phil Mag. (5) **27**, 369. 1889.

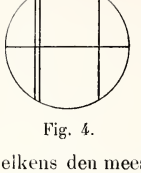


Fig. 4.

Volkomen bevredigende uitkomsten werden volgens de derde methode, waarover ik een enkel woord wil zeggen, verkregen. In het focale vlak van den kijker, waarin het interferentiebeeld gevormd wordt, is een dradennet aangebracht zooals hiernaast in Fig. 4 is afgebeeld. Er zijn drie verticale draden (en één horizontale draad) aangebracht met de bedoeling teikens den meest gunstig gelegen draad als vast merk te kiezen en op de hoogte van den horizontalen draad af te lezen. Er is slechts zeer weinig kans dat alle drie de draden niet goed t. o. v. de interferentiebanden komen te liggen. Vlak achter het dradenkruis wordt nu de photographische plaat *op een geheel onafhankelijk van den kijker met het draadkruis opgestelden* plaathouder gebracht. De photographische plaat kan in den gewenschten stand gebracht en verschoven worden om de opeenvolgende foto's te nemen zonder aan den kijker te raken. Voorbeelden van de verkregen foto's zijn op de Plaat in de figuren 1*a*—3*b* in 4 à 5 malige vergrooting gereproduceerd. De foto's 1*a* en 1*b*, 2*a* en 2*b*, enz. behooren bij elkaar. Bij vergelijking van twee bij elkaar behoorende foto's valt onmiddellijk de verschuiving der interferentiestrepen in het oog. Zij is ook numeriek in onderdeelen van den streepafstand op de Plaat aangegeven. Gelijk reeds werd vermeld geschiedde de uitmeting op de hoogte van den horizontalen draad.

Naar omstandigheden kan de wijdte der interferentiebanden gekozen worden. Door p is de druk van het water in kilogrammen per cm². aangegeven, gemeten op een manometer tijdens het stroomen van het water in de wijde buis, juist voor deze zich in tweeën vertakt. De expositietijden bij het maken der foto's bedroegen van 3 tot 5 minuten, het was daarom voldoende iedere 30 seconden den druk van het water af te lezen. De gemiddelde waarde van den druk werd als de druk gedurende de proef aangenomen. De variaties in den druk bedroegen meestal slechts enkele honderdsten van een kilogram. Was toevallig (wat zeer zelden gebeurde) de drukvariatie grooter, dan werd de waarneming buitengesloten.

Indien $2l$ de lengte van de geheele vloeistofkolom is, die in beweging verkeert, dan is de te verwachten dubbele verplaatsing in deelen van den afstand van 2 strepen

$$\frac{8l\left(1-\frac{1}{\mu^2}-\frac{\lambda}{\mu}\frac{d\mu}{d\lambda}\right)\mu^2}{c\,.\,\lambda}\,w_{\max}. \qquad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (4)$$

$w_{\max}$ beteekent hierin de snelheid in de as van de buis, terwijl μ de brekingsexponent van het water, λ de golflengte van het gebezigde licht, en c de lichtsnelheid in het vacuum zijn.

Voor l werd genomen 302.0 cm., zijnde de afstanden van overeenkomstige snijpunten der stippellijnen met de as, in de kopstukken (zie Fig. 3) aan de einden van een buis.

Indien de strooming in de buizen bepaald werd door de wetten van Poiseuille voor taaie vloeistoffen zou de maximum stroomingssnelheid gelijk zijn aan tweemaal de gemiddelde snelheid, en de verdeeling der snelheden over de doorsnede door een parabool worden voorgesteld. In onze proeven is echter de snelheid van het water veel grooter en zijn we in het gebied der turbulente beweging. De verdeeling van de snelheden neemt van de as van de buis naar den wand veel langzamer af dan bij een parabolische verdeeling en daalt alleen ten slotte zeer snel. Bij de as van de buis is dus in een belangrijk gebied de snelheid als constant te beschouwen, althans meer constant dan bij eene verdeeling der snelheden volgens Poiseuille. Uit talrijke en zeer zorgvuldige waarnemingen van Amerikaansche ingenieurs [1]) is de verhouding van de gemiddelde snelheid tot die in de as van de buis afgeleid geworden. Het resultaat werd steeds in de buurt van 0,84 gevonden, zoodat als w_0 de gemiddelde snelheid is, $w_0 = 0.84 w_{\max}$ wordt.

De gemiddelde snelheid bij een bepaalden druk werd gemeten door de hoeveelheid vloeistof te bepalen die in zekeren tijd uitstroomde, of liever door den tijd (omstreeks een half uur) te meten die noodig was om 10 M³. te laten doorstroomen. Door op laatstgenoemde wijze te werk te gaan werd de bepaling onafhankelijk van de excentriciteit van de verdeeling, die het doorgestroomde volume op den watermeter aangeeft. Het bleek dat bij de gebezigde drukken tusschen 1.95 en 2.40 kilogram/cm². het verband tusschen de gemiddelde snelheid (het volume) en den druk door een parabolische kromme werd voorgesteld. Het werd daardoor mogelijk waarnemingen bij een druk p te reduceeren op een standaarddruk waarvoor 2,14 k.g./cm. werd gekozen door vermenigvuldiging van de verplaatsing van den interferentieband gemeten bij den druk p, met $\sqrt{\frac{2,14}{p}}$ of grafisch met behulp van de kromme.

Voordat ik de verkregen resultaten mededeel wil ik uitvoerig een willekeurig voorbeeld van een der 32 bepalingen van de phaseverandering geven. De vier kranen rechts in Fig. 2*B* (eerste mededeeling) noem ik achtereenvolgens *A*, *B*, *C*, *D*.

[1]) Williams, Hubbel and Frenkell, Trans. Am. Soc. of Civ. Eng. Vol. 47. 1902. Lawrence and Braunworth ibid. Vol. 57. 1906.
Verg. ook R. Biel. Heft 44 der Mitteilungen über Forschungsarbeiten herausgegeben v. Ver. deutsch. Ing. 1907.

Foto n°. 154 golflengte 4580 Å.E.

Foto a.	*Foto b.*
Kranen B, D open; A, C gesloten.	Kranen A, C open; B, D dicht.
Druk op manometer.	Druk op manometer,
2.12	2.15
2.14	2.14
2.14	2.15
2.17	2.18
2.18	2.17
2.18	2.16
2.16	2.18
gem.: 2.16	2.16

gemiddelde druk tijdens de proef 2.16 k.g./cm².

Het werd reeds opgemerkt dat de opgegeven drukken op de tijden 0, 30″, 60″ enz. betrekking hebben.

Uitmeting foto n°. 154 a. Meting met Zeiss-comparator in m.m.

Instelling op de interferentiestrepen.		Instelling op vasten draad.
54.217	53.591	52.689
224	591	686
220	599	688
218	593	692
225	599	689
219	594	688
225	598	52.689
223	600	
gem.: 54.221	53.596	dus centrum: 53.908
		52.689
streepafstand $d_1 = 0.625$		afstand van vaste draad: 1.219

Uitmeting foto n°. 154 b.

Instelling op interferentiestrepen.		Instelling op vasten draad.
53.675	53.037	52.264
675	041	263
680	046	266
681	045	262
683	051	52.264
680	046	
686	046	
683	044	
gem.: 53.680	53.044	dus centrum: 53.359
		52.264
streepafstand $d_2 = 0.636$		afstand van vaste draad: 1.095

$$\text{streepafstand gemiddeld } \left.\begin{matrix}0.625\\0.636\end{matrix}\right\} \; 0.630$$

verschuiving strepen door de beweging $1.119 - 1.095 = 0.124$ of geteld in de juiste richting $0.630 - 0.124 = 0.506$.

Derhalve de verplaatsing in deelen van den streepafstand

$$\Delta = \frac{506}{630} = 0.803 \text{ bij } p = 2.16 \text{ k.g./cm}^2.$$

derhalve $\Delta = 0.799$ bij $p = 2.14$ k.g./cm^2.

De verkregen resultaten mogen nu in een tabel vereenigd worden.

Verplaatsing der interferentiestrepen bij omkeering van de richting van den vloeistofstroom.

$p = 2.14$ k.g./cm^2. $w_0 = 465$ cm./sec. $w_{max} = 553.6$ cm./sec.

λ in A°.	Δ_{Fr}	Δ_L	$\Delta_{exp.}$	aantal waarnemingen.
4500	0.786	0.825	0.826 ± 0.007	6
4580	0.771	0.808	0.808 ± 0.005	6
5461	0.637	0.660	0.656 ± 0.005	9
6440	0.534	0.551	0.542	1
6870	0.500	0.513	0.511 ± 0.007	10

De verplaatsingen berekend volgens formule met den meesleepingscoëfficient zonder en met den dispersieterm zijn onder Δ_{Fr} en Δ_L opgegeven, voor de bij $p = 2.14$ behoorende waarde $w_{max} = 553.6$ cm./sec. Onder Δ_{exp} vindt men de waargenomen verplaatsingen onder bijvoeging van de waarschijnlijke fout in de eindbepaling. Het aantal waarnemingen is in de laatste kolom aangegeven. Bij de waarneming met λ 6440 is geen waarschijnlijke fout opgegeven, omdat maar één meting voor die kleur is uitgevoerd. Het is duidelijk dat de overeenstemming tusschen het experiment en de formule van LORENTZ zeer mooi is.

In Fig. 5 heb ik de verkregen uitkomsten graphisch voorgesteld. Bij λ 4500 en λ 4580 vallen de theoretische en de experimenteel bepaalde punten geheel samen.

Het is misschen interessant om ook de waarden van den meesleepingscoëfficient ε zelf te geven:

λ inA°.	ε_{Fr}	ε_L	ε_{exp}
4500	0.443	0.464	0.465
4580	0.442	0.463	0.463
5461	0.439	0.454	0.451
6870	0.435	0.447	0.445

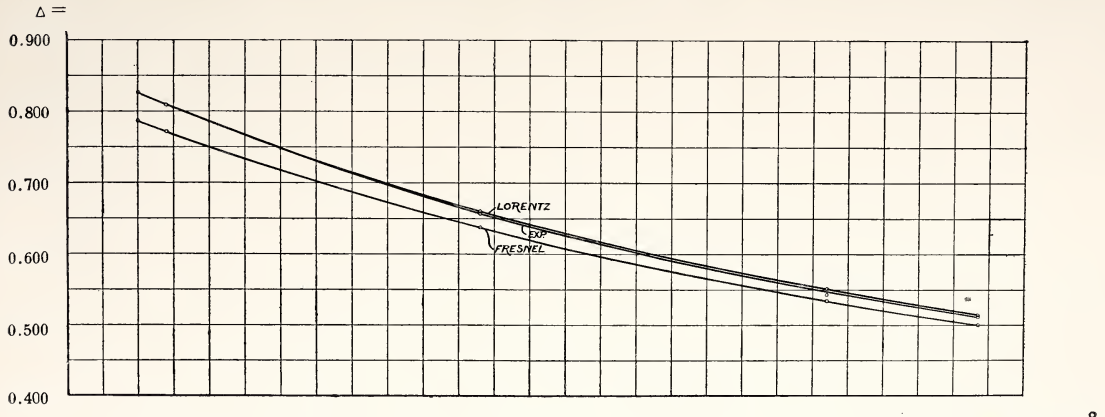

Δ =
0.900
0.800
0.700
0.600
0.500
0.400
LORENTZ
EXP.
FRESNEL
λ = 44 45 46 47 48 49 50 51 52 53 54 55 56 57 58 59 60 61 62 63 64 65 66 67 68 69 70 × 10² Å

Fig. 5.

Hierin is $\varepsilon_{Fr} = 1 - \frac{1}{\mu^2}$, $\varepsilon_L = 1 - \frac{1}{\mu^2} - \frac{\lambda}{\mu}\frac{d\mu}{d\lambda}$ en $\varepsilon_{exp.}$ de waarde die uit de getallen in de vierde kolom van de Tabel over de verplaatsing der interferentiestrepen onder $\Delta_{exp.}$ is opgegeven door vermenigvuldiging met $\frac{\lambda c}{8 l \mu^2 . w_{max.}}$.

Een enkel woord moet nog gezegd worden over de wijze van bepaling van de gemiddelde snelheid $w_0 = 465$ cm./sec., $\rho = 2.14$ K.g./cm.^{2} welke voor de interpretatie van onze bepalingen van gewicht is. Het werd reeds opgemerkt dat in de hoofdbuis een watermeter was geplaatst. Deze meter (van het WOLTMANN-type) liep zeer regelmatig, zoodat geen trillingen aan het buizensysteem werden meegedeeld, maar was berekend voor een groot debiet. Zijn fouten waren alleen bij ruwe benadering bekend. Nam men aan dat de meter juist aanwees dan werd, onder inachtneming van de bovengenoemde voorzorg (zie p. 21) over de aflezing bij een volle omwenteling van de wijzers van het telwerk, gevonden $w_0 = 475$ cm./sec. $\rho = 2.14$ K.g./sec. Met deze waarde vond ik dat er een verschil van omstreeks 2.1% tusschen de uitkomsten van mijne proeven en de formule van LORENTZ bestond. Ten einde te onderzoeken of dit verschil aan een fout van den watermeter kon worden toegeschreven besloot ik te trachten een nauwkeuriger meetapparaat aan het einde van het buizensysteem te plaatsen voor de contrôle van den eersten watermeter. Dank zij de bijzondere welwillendheid van den Heer Ingenieur PENNINK, Directeur der Amsterdamsche waterleiding, heb ik de beschikking gekregen over een geijkten zoogenaamden „Ster"-meter, die reeds bij een hoeveelheid van 10 Liter per uur begint aan te wijzen en nauwkeurig aanwijst bij 30 L. en hooger per uur. Was deze Stermeter aan het eind van het buizensysteem ingeschakeld, terwijl de hoofdkraan geheel geopend was, dan zouden door de mechanische trillingen van het buizensysteem die thans van uit den Stermeter zich voortplantten, optische waarnemingen zeer benadeeld zijn geworden.

Intusschen was het alleen te doen om de vergelijking van de aanwijzigingen der beide meters. Uit twee onafhankelijke, volkomen overeenstemmende metingen op verschillende dagen verricht, bleek dat wanneer 10000 L. door den grooten meter werden aangegeven, de nauwkeurige Stermeter slechts 9810 L. registeerde. Dit geeft een verschil van 1.9%. Nu is de fout van den Stermeter zelf 0.2%, zooals door direkte meting van het doorgestroomde volume in een grooten tank op de terreinen der waterleiding werd vastgesteld. In

het geheel is dus de aanwijzing van den grooten watermeter indien de fout van 0.2% met het juiste teeken in rekening wordt gebracht 2.1%. We hebben reeds gezien dat met inachtneming van deze correctie, die de waarde van w_0 van 475 cm./sec. op 465 cm./sec. bij $p = 2.14$ KG./cm² reduceert, de theorie en ervaring voortreffelijk overeenstemmen.

De waarde van w_0 bij $p = 2.14$ K.g./c.m.² kan dus beschouwd worden als vast te staan, en hetzelfde kan van de waarde van l gezegd worden, althans binnen de grenzen van de nauwkeurigheid der einduitkomst, maar er kan eenige twijfel bestaan aan den factor 0,84. Het schijnt daarom van eenig belang te laten zien dat zelfs indien de *absolute* waarde van den dispersie-term van LORENTZ door ons minder nauwkeurig had kunnen bepaald worden dan het geval is geweest, toch een conclusie omtrent de noodzakelijkheid van dien term had kunnen worden getrokken. [1]) *Die conclusie is onafhankelijk van de waarde aan l en $w_{max.}$ toegekend.*

Schrijft men toch de vergelijking (4) neer voor twee verschillende kleuren met de golflengten λ_1 en λ_2 dan ziet men dat l, $w_{max.}$ en c bij deeling wegvallen. De verhouding van de verplaatsingen $\Delta\lambda_1$ en $\Delta\lambda_2$ wordt dan

$$\frac{\Delta_{\lambda_1}}{\Delta_{\lambda_2}} = \frac{\left(1 - \frac{1}{\mu_1^2} - \frac{\lambda_1}{\mu_1}\frac{d\mu_1}{d\lambda_1}\right)\frac{\mu_1^2}{\lambda_1}}{\left(1 - \frac{1}{\mu_2^2} - \frac{\lambda_2}{\mu_2}\frac{d\mu_2}{d\lambda_2}\right)\frac{\mu_2^2}{\lambda_2}} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (5)$$

volgens LORENTZ, en daarentegen volgens FRESNEL

$$\frac{\Delta_{\lambda_1}}{\Delta_{\lambda_2}} = \frac{\left(1 - \frac{1}{\mu_1^2}\right)\frac{\mu_1^2}{\lambda_1}}{\left(1 - \frac{1}{\mu_2^2}\right)\frac{\mu_2^2}{\lambda_2}} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (6)$$

Neemt men $\lambda_1 = 4500$, $\lambda_2 = 6870$ dan volgt uit (6) $\frac{\Delta_{\lambda_1}}{\Delta_{\lambda_2}} = 1{,}572$, uit (5) $\frac{\Delta_{\lambda_1}}{\Delta_{\lambda_2}} = 1{,}608$ terwijl uit het experiment (Tabel p. 23) volgt $\frac{\Delta_{\lambda_1}}{\Delta_{\lambda_2}} = 1{,}616$.

[1]) Ik wil nog opmerken dat indien men het verschil van 5% tusschen onze waarnemingen en FRESNEL's formule door een fout in den factor 0,84 zou willen zoeken, men dezen factor op 0,88 zou moeten stellen om een samenvallen van de experimenteele met FRESNEL's kromme te bereiken. Maar eene zoo groote onzekerheid in den factor is buitengesloten.

Voor $\lambda_1 = 4580$, $\lambda_2 = 6820$ worden de verhoudingen in dezelfde volgorde 1,542 , 1,575 , 1,581.

Er is dus slechts een verschil van 0,5 resp. 0,4 % tusschen de formule van LORENTZ en het experiment, maar een verschil van 2,2 resp. 2,0 % tusschen FRESNEL's formule en de proeven.

Ook indien wij er niet in hadden kunnen slagen voor l, v_{max} en den coefficient 0.84 zeer waarschijnlijke waarden aan te geven, dan was het resultaat onzer proeven toch zeer gunstig voor verg. (5) uitgevallen.

Er moet verder vermeld worden dat terwijl de inwendige diameter der horizontale buizen waardoor het water stroomt 40 m.m. bedraagt en de glasplaten een lichtbundel langs de as van een wijdte van 18 m.m. zouden toelaten, de bundel nog door ringetjes van bladtin tot 11 m.m. werd vernauwd. Hierdoor wordt de, optisch werkzame, verandering van de snelheid over de doorsnede van de buis kleiner en vermindert de verbreeding der interferentiebanden die het gevolg moet zijn van de kromming der golffronten door de niet overal gelijke snelheid.

Er is soms (niet steeds) eene kleine verandering in den afstand der interferentiestrepen na omkeering van de richting van den waterstroom. Het is niet moeilijk te bewijzen dat men, bij verwaarloozing van grootheden van de tweede orde, door de gemiddelde waarde van den afstand der interferentiestrepen vóór en na de omkeering van den stroom te deelen op de verschuiving van de strepen een juist resultaat krijgt.

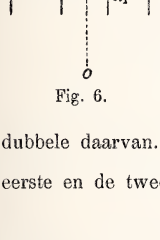


Fig. 6.

Laten δ_1 en δ_2 de afstanden van de strepen in de beide gevallen zijn en a_1 en a_2 de verschuivingen der strepen uit den oorspronkelijken stand OO'.

We vinden uit de metingen $\frac{a_1 + a_2}{\delta_1 + \delta_2}$ of eigenlijk het dubbele daarvan. We moesten kennen $\frac{a_1}{\delta_1} = \frac{a_2}{\delta_2}$. Het verschil van de eerste en de tweede uitdrukking geeft de fout aan, die wij maken. Stel

$$\delta_1 = \delta - x$$
$$\delta_2 = \delta + x$$

waarin x eene kleine grootheid voorstelt.

We rekenen uit hoeveel $\frac{a_1+a_2}{2\delta} - \frac{a_1}{\delta - x}$ van nul verschilt.

Gemakkelijk vindt men $\frac{a_1+a_2}{2\delta} - \frac{a_1}{\delta - x} = \frac{-a_1 x^2}{2\delta^3} = -\frac{a_1}{\delta} \cdot \frac{x^2}{2\delta^2}$, een fout van de tweede orde.

In het voorbeeld op pag. 22 is $\frac{x}{\delta}\frac{1}{100}$ zoodat de verandering in den streepafstand nog 4 à 5 maal grooter kon zijn voordat de fout 1 promille zou bedragen.

In de vroeger[1]) geciteerde verhandeling geeft JAUMANN op pag. 462 volgens zijne theorie als formule voor den meesleepingscoëfficient $\frac{1}{2}\frac{n_0^2-n^2}{n_0^2}$ waarin n_0 den brekingsindex voor zeer lange golven en n den brekingsindex voor de beschouwde kleur voorstelt. Voor water is $n_0^2 = 80.0$ en $n^2_{Na} = 1.78$ zoodat JAUMANN voor den meesleepingscoëfficient voor natriumlicht 0.488 vindt. Bij de nauwkeurigheid van onze proeven is deze waarde volstrekt uitgesloten en dus de theorie van JAUMANN in strijd met de ervaring. Zij is dit nog om een andere reden. Immers zij geeft met afnemende golflengte een *vermindering* van den meesleepingscoëfficient terwijl de ervaring (zie pag. 23) in tegengestelden zin beslist.

Samenvattende kunnen we dus zeggen dat wij de proef van FIZEAU met verschillende kleuren hebben herhaald en de juistheid der absolute waarden van den meesleepingscoefficient $1 - \frac{1}{\mu^2} - \frac{\lambda}{\mu}\frac{d\mu}{d\lambda} = \varepsilon_L$ binnen de grenzen der waarnemingsfouten hebben bewezen. Belangrijk is misschien nog dat ook de relatieve waarden van ε_L voor verschillende kleuren door deze proeven zijn bevestigd geworden, omdat die relatieve waarden onafhankelijk zijn van de effectieve lengte van de bewogen waterkolom en van de juiste waarde van een numerieken coëfficient, die gelijk aan 0.84 werd gesteld. Men zou dan de metingen, die tot de absolute waarde van den meesleepingscoëfficient voeren, kunnen beschouwen als eene experimenteele bepaling van de verhouding van $w_{max} : w_0$. Het FIZEAU-effect zou dan de vaststaande theoretische basis leveren, daar het een effect van de eerste orde is, dat geheel op de vaststaande fundamenteele vergelijkingen der electrodynamica is gebaseerd.

Natuurkunde. — De Heer ZEEMAN biedt eene mededeeling aan: „*Over een mogelijken invloed van de meesleeping der lichtgolven bij verschijnselen op de zon.*"

(Zal in het volgende Zittingsverslag worden opgenomen.)

---

[1]) Zie deze Verslagen **23**. p. 249. 1914.

Physiologie. — De Heer EINTHOVEN doet eene mededeeling, mede namens de Heeren F. L. BERGANSIUS en J. BIJTEL: *„Over het gelijktijdig registreeren van electrische verschijnselen met behulp van twee of meer galvanometers en over de toepassing daarvan op de electro-cardiographie.*

Reeds lang is de behoefte gevoeld aan de gelijktijdige registratie van electrische verschijnselen met behulp van twee of drie galvanometers, hetgeen uit de proeven van BULL, GARTEN, HOFFMANN, LEWIS, WILLIAMS en anderen voldoende kan blijken.

In 't algemeen mogen drie methoden worden onderscheiden:

A. Die met twee galvanometers naast elkaar. Elk van beide instrumenten wordt verlicht door een eigen lamp, terwijl de stralenbundels, die uit de projectie-oculairen treden, twee velden ontwerpen, die naast elkaar de horizontale spleet verlichten, waarachter de photographische plaat in verticale richting wordt voortbewogen.

De tijdschrijving kan geschieden met een enkele spakenschijf, waarvan het aantal tanden 10 of een veelvoud van 10 kan bedragen. De spakenschijf moet daarbij zóó worden geplaatst, dat haar middelpunt in de lijn valt, die, ongeveer evenwijdig loopende met de spleet, de optische assen der beide galvanometers verbindt. Dit kan gemakkelijk met groote nauwkeurigheid geschieden, zoodat daarbij geen grooter fout behoeft te worden gemaakt dan bijvoorbeeld 0,01 deel van den afstand, die twee op elkaar volgende spaken scheidt. Men zorge er bovendien voor, dat door een doelmatige plaatsing der lenzenstelsels de spaken scherp op de spleet worden afgebeeld.

B. Een tweede methode berust op het spannen van twee snaren in een zelfde magnetisch veld. De „Cambridge Scientific Instrument Comp." brengt voor haar model van galvanometer een dubbelen snaarhouder in den handel, waarin zich twee snaren op een afstand van ongeveer 0.5 mm. van elkaar bevinden.

Indien men hierbij zonder meer een sterke vergrooting zou willen toepassen, zouden de beelden in het projectieveld zoo ver uit elkaar komen te vallen, dat de toestel praktisch onbruikbaar zou worden. Bij 600-voudige vergrooting zouden de snaarbeelden reeds 30 cm. van elkaar af staan. Om aan dit bezwaar tegemoet te komen wordt de stralenbundel, die van het projectie-oculair op de spleet is gericht, door een paar achromatische prisma's van richting veranderd; en wel zóó, dat de snaarbeelden op de spleet op een doelmatigen afstand van elkander komen te staan. Een rechthoekig scherm, op eenigen afstand vóór de spleet geplaatst, scheidt de beide

door de prisma's gevormde velden en vormt een fijne schaduwlijn op de gevoelige plaat.

C. De derde methode van combinatie van galvanometers mag wellicht de elegantste worden genoemd, maar zij eischt een zeer zorgvuldige opstelling. Zij komt in hoofdzaak daarop neer, dat men de beide galvanometers achter elkaar met de optische assen in elkaars verlengde plaatst. Midden tusschen het projectie-objectief van den eersten galvanometer en het verlichtingsobjectief van den tweeden wordt een lenzenstelsel gebracht, dat met een dubbel oculair vergelijkbaar is en dat de firma Carl Zeiss de welwillendheid heeft gehad, om op ons verzoek te construeeren. Het nieuwe stelsel komt op zoodanigen afstand der beide genoemde objectieven te staan, dat de spherische en chromatische afwijkingen van de beelden zoo goed mogelijk worden gecompenseerd.

De snaar, die zich het dichtst bij de lamp bevindt, wordt eerst afgebeeld in het nieuwe systeem van Zeiss, daarna in het optische vlak van de tweede snaar; ten derde male in het projectie-oculair en ten slotte ten vierden male op de gevoelige plaat.

Niettegenstaande de optische inrichting aan hooge eischen moet voldoen, om het aldus verkregen vierde beeld scherp te ontwerpen, toonen toch de krommen, dat de methode tot zeer bevredigende resultaten leidt. De beelden zijn zóó scherp en contrastrijk, dat men soms bijna geen verschil kan waarnemen tusschen het beeld van de eerste en dat van de tweede snaar. Men vergelijke bijv. in het proefschrift van Dr. Battaerd de krommen, waarin hartstonen en E.K.G. naar de laatstgenoemde methode gelijktijdig werden geregistreerd.

Bij de toepassing van de methode van het gelijktijdig registreeren op de electrocardiographie moeten nog bijzondere voorzorgen worden in acht genomen. Wij behandelen hier het gebruik van drie galvanometers tegelijk.

Indien men bij slechts een enkele afleiding een E.K.G. schrijft en daarbij de gevoeligheid van den galvanometer op de gebruikelijke wijze regelt, vertegenwoordigt iedere centimeter van een ordinaat der kromme een potentiaalverschil van 1 Millivolt, en wel zou dit potentiaalverschil in werkelijkheid tusschen de afleidingsplaatsen aanwezig zijn geweest, wanneer deze *niet* met den galvanometer waren verbonden.

Verbindt men het lichaam met een tweeden galvanometer dan zullen de uitslagen van den eersten worden verkleind, en dit geldt des te meer, al naar mate de tweede galvanometer een geringeren weerstand bezit. Door een derde verbinding worden de uitslagen

opnieuw verkleind en de vraag doet zich dus voor: Hoe moeten de gevoeligheden van de drie galvanometers worden geregeld, opdat zij tegelijkertijd krommen schrijven, die aan de verlangde voorwaarde voldoen: De centimeters der ordinaten moeten steeds de millivolts vertegenwoordigen van de potentiaalschommelingen, die er tusschen twee afleidingsplaatsen van het lichaam voorkomen, wanneer het lichaam zelf nog vrij van nevensluitingen is.

Zoolang nog slechts één galvanometer aan het lichaam verbonden is, moet bij het plotseling inschakelen van e millivolt in de keten het snaarbeeld e cm. uitslaan. Indien er tegelijkertijd drie galvanometers met het lichaam verbonden zijn, moet bij inschakeling van e millivolt de uitslag grooter dan e cm. zijn. Noem in een bepaald geval bij de gelijktijdige afleidingen I, II en III de gezochte uitslagen resp. E_1, E_2 en E_3. Deze uitslagen kunnen met behulp van de wetten der stroomverdeeling berekend worden uit het telkens ingelaschte potentiaalverschil e, de lichaamsweerstanden l_1, en l_2 en l_3 en de galvanometerweerstanden g_1, g_2 en g_3.

Men bereikt zijn doel op de eenvoudigste, tevens de meest praktische wijze, wanneer men gebruik maakt van de methode van den gelijkzijdigen driehoek. [1])

In dit schema van het menschelijk lichaam zijn de lichaamsweerstanden bij de drie afleidingen aan elkaar gelijk. Indien l_1, l_2 en l_3 in werkelijkheid van elkaar verschillen, kan men ze met behulp van rheostaten aan elkaar gelijk maken, of wel men kan bij zijn instellingen een gemiddelden weerstand $l = \frac{l_1 + l_2 + l_3}{3}$ in rekening brengen. In bijna alle gevallen is deze laatste methode, die practisch eenvoudiger is, ruimschoots nauwkeurig genoeg.

De galvanometerweerstanden moeten, door toevoeging van rheostaatweerstanden aan de beide kleinste, inderdaad aan elkaar worden gelijk gemaakt. Wij schrijven dan $g_1 = g_2 = g_3 = g$.

Noem $\frac{l}{g} = a$, dan is de gezochte uitslag voor elk der drie snaarbeelden $E = e\,(1 + a)$ centimeter.

Wij merken hier terloops op, dat bij het inschakelen van e millivolt in één der galvanometerketens alle drie snaarbeelden een uitslag vertoonen. Zijn de gevoeligheden der snaren naar den eisch geregeld, dan zal het snaarbeeld in welks keten het potentiaal-

---

[1]) Verg. „Ueber die Richtung und die manifeste Grösse der Potentialschwankungen im menschlichen Herzen", u. s. w. PFLÜGER's Archiv für die ges. Physiologie. Bd. 150. p. 275, 1913.

verschil is aangebracht, E cm., de beide andere snaarbeelden elk $E - e$ cm. uitslaan.

Tot toelichting diene het volgende voorbeeld. Bij den proefpersoon *Hu* zijn de lichaamsweerstanden

$$l_1 = 1200 \text{ Ohm}$$
$$l_2 = 1000 \text{ ,,}$$
$$l_3 = 800 \text{ ,,}$$

waaruit volgt, dat de gemiddelde weerstand $l = 1000$ Ohm is.

Twee galvanometerweerstanden van 4400 en 4000 Ohm worden met behulp van rheostaten tot 6200 Ohm verhoogd en aldus aan den derden galvanometerweerstand gelijk gemaakt. Wij hebben dan $g = 6200$, $a = \frac{l}{g} = 0{,}16$, en $E = e(1 + a) = 1{,}16$ cm.

De gevoeligheid van elken galvanometer moet dus zóó geregeld worden, dat wanneer in één der ketens 1 millivolt wordt ingeschakeld, het snaarbeeld, dat bij die keten behoort, een uitslag van 11,6 mM. vertoont. De andere snaarbeelden slaan daarbij 1,6 mM. uit.

De op deze wijze verkregen krommen hebben een binnen de waarnemingsgrenzen volkomen overeenstemming met de meergemelde formule aangetoond. Bij de uitmeting van een kromme van samengestelden vorm met sterk negatieven top R_{III} bleek geen enkele afwijking grooter te zijn dan 0,1 mM.

De gelijktijdige registratie van het E.K.G. bij drie afleidingen heeft een nieuw en niet onwelkom bewijs verschaft van de nauwkeurigheid, waarmede de snaargalvanometer in staat is de potentiaalschommelingen van het menschelijke hart weer te geven. Want het directe practische bewijs, dat de formule der drie afleidingen opgaat, kan alleen worden geleverd, wanneer elk der drie krommen op zich zelf nauwkeurig is.

Het verdient bijzondere vermelding, dat het doel bereikt kan worden met gewone snaargalvanometers uit den handel. Onze krommen zijn gedeeltelijk met het oorspronkelijk model, gedeeltelijk met den dubbelen snaarhouder van het Cambridge-model verkregen.

De hier beschreven methode opent verder de mogelijkheid om de manifeste grootte en de richting van het potentiaalverschil in het hart zelf gemakkelijk en zeker te bepalen. Indien men bij zijn metingen gebruik moet maken van krommen, die na elkaar zijn geschreven, stuit men dikwijls op moeilijkheden. Hebben de krommen een samengestelden vorm, dan is het soms niet gemakkelijk de overeenkomstige phase aan te wijzen van een hartsperiode die bij afl. I en van een andere periode, die bij afl. II of III is geschreven.

Bovendien is de eene hartscontractie niet volkomen aan de andere gelijk. Bij oppervlakkige beschouwing schijnen de E.K.G. van een zelfde reeks wel zoo zeer met elkaar overeen te komen, dat men de eene periode voor een afdruk van de andere zou meenen aan te zien, maar bij meting komen talrijke kleine verschillen voor den dag, die aan een nauwkeurige berekening van de richting en de manifeste grootte van het potentiaalverschil in den weg staan. Al deze moeilijkheden verdwijnen, wanneer het E.K.G. bij de drie afleidingen tegelijkertijd wordt geregistreerd.

De methode kan niet alleen aan de physiologie maar ook aan de kliniek goede diensten bewijzen. Want de praktische electrocardiographie heeft niet ten doel de potentiaalverschillen te leeren kennen, die tusschen de beide handen of een hand en een voet aanwezig zijn, maar een inzicht te verkrijgen in de werking van het hart zelf.[1])

Scheikunde. — De Heer Hoogewerff biedt eene mededeeling aan van de Heeren W. Reinders en F. Goudriaan: *„Over evenwichten in het stelsel Cu—S—O; het roostreactieproces bij koper."*

(Mede aangeboden door den Heer Schreinemakers).

1. In de metallurgie van koper spelen de reakties, welke tusschen de roostprodukten van den gedeeltelijk afgeroosten kopersteen kunnen optreden, een belangrijke rol; zij kunnen onder bepaalde omstandigheden direkt leiden tot de afscheiding van metaal. Gewoonlijk neemt men aan, dat deze reacties volgens onderstaande vergelijkingen verloopen [2]):

$$Cu_2S + 2\,CuO = 4\,Cu + SO_2$$
$$Cu_2S + 2\,Cu_2O = 6\,Cu + SO_2$$
$$Cu_2S + 3\,CuO = 3\,Cu + Cu_2O + SO_2$$
$$Cu_2S + 6\,CuO = 4\,Cu_2O + SO_2$$
$$Cu_2S + CuSO_4 = 3\,Cu + 2\,SO_2$$
$$Cu_2S + 4\,CuSO_4 = 6\,CuO + 5\,SO_2.$$

Systematische onderzoekingen omtrent dit proces, dat door het groot aantal mogelijke phasen zeer gecompliceerd schijnt, zijn uiterst schaars. Vermelding verdienen alleen de waarnemingen van R. Schenck en W. Hempelmann [3]); zij bepaalden pT-lijnen voor mengsels van $Cu_2S—Cu_2O$, $Cu_2S—CuSO_4$ en $Cu—CuSO_4$. Daar deze waarnemingen onvolledig en hunne conclusies op vele punten onbevredigend zijn,

[1]) De uitvoerige mededeeling van boven beschreven onderzoek zal met teekeningen en photogrammen toegelicht elders verschijnen.

[2]) Zie bv. Schnaebel, Handb. der Metallhüttenkunde 1 176 (1901).

[3]) Metall und Erz, **1**, 233 (1913). Z. f. angew. Chemie **26**, 646 (1913).

scheen ons een nieuw onderzoek naar de evenwichten in dit stelsel zeer gewenscht. De tot dusver bereikte resultaten, die in sommige opzichten afwijken van de reeds bekende gegevens, zullen hier in het kort vermeld worden.

2. De theoretische gezichtspunten, welke ons hierbij leidden, zijn dezelfde als die bij het systeem Pb—S—O beschreven [1]).

Om te onderzoeken of cupro-oxyd met cupro-sulfid een stabiel phasenpaar vormt en tevens de SO_2 drukken te meten, werd een zeer innig mengsel dezer stoffen verhit in een porceleinen buis, die met een open manometer en een kwikluchtpomp verbonden was. De verhitting had plaats in een Heraeusoven; de temperatuurmeting geschiedde met een Pt-PtRh-thermo-element, dat zorgvuldig op de smeltpunten van tin, lood, zink, antimoon en zilver geijkt was, en gedurende de proeven eenige malen gecontroleerd werd.

Het Cu_2O was verkregen door reduktie van een alkalische $CuSO_4$-oplossing met druivensuiker, het werd in een vakuum bij 300°—400° gedroogd en bevatte 88.64% Cu. Het Cu_2S was een preparaat van KAHLBAUM, dat met een geringe hoeveelheid zwavel gemengd, in een waterstofstroom op 500°—600° verhit werd en daardoor de theoretische samenstelling kreeg.

De evenwichtsdrukken konden zeer gemakkelijk van beide zijden bereikt worden; de waarden, verkregen bij SO_2-ontwikkeling en SO_2-adsorptie liepen slechts 2 à 3 mM. uiteen. Ook na evakuatie werden steeds weer dezelfde drukken verkregen; zij zijn in tabel I samengevat, waarbij de druk in mM. kwik van 0° C. is uitgedrukt.

TABEL I. $2Cu_2O + Cu_2S \rightleftarrows 6Cu + SO_2$ (fig. 3 lijn III).

T	p
586	73
607	120
636	179
650	222
669	289
691	390
710	488
730	599

[1]) W. REINDERS, Deze Verslagen **23**, 596 (**1914**).

Het reaktieprodukt werd verkregen, door nog eenige malen te evakneeren, het was een gesinterde, koperkleurige massa, waarin metaaldeelen duidelijk te herkennen waren; sulfaat kon er niet in worden aangetoond. *Cu_2O—Cu_2S vormen dus een stabiel phasenpaar* en daar de diagonaal Cu_2O—Cu_2S de diagonaal Cu—$CuSO_4$ snijdt (zie fig. 1), volgt daarnit, *dat $Cu + CuSO_4$ metastabiel naast elkaar moeten zijn.*

3. Door nu de overige phasen, die tusschen ± 300° en 900° bestendig zijn, twee aan twee met elkaar te combineeren, en in geevakneerde, toegesmolten buisjes te verhitten konden wij nagaan welke dezer phasenparen als de stabiele beschouwd moeten worden. Allereerst werden hiertoe de combinaties Cu_2S—CuO en Cu_2O—$CuSO_4$ gekozen.

Een mengsel van gelijke mols der laatstgenoemde stoffen, verhit gedurende 6 à 7 uur op 450°—480°, bleek volkomen onveranderd; er kon geen spoor sulfide in worden aangetoond. Daarentegen bleken mengsels van Cu_2S en CuO bij deze verhitting zéér sterk te veranderen: de kleur veranderde van zwart in bruinrood en bij uitlooging met koud, uitgekookt water werd een blauwgekleurd filtraat verkregen, dat een sterke sulfaatreaktie gaf. Het in water oplosbare sulfaat werd quantitatief bepaald als $BaSO_4$. Uit 1.1182 Gr. van een mengsel, dat 2 mol. CuO op 1 mol. Cu_2S bevatte, werd aldus verkregen 0.1729 Gr. $BaSO_4$ overeenkomende met 0.118 Gr. $CuSO_4$; het mengsel bevatte dus na verhitting 10.6% $CuSO_4$. Dit stemt geheel overeen met de hoeveelheid $CuSO_4$, berekend in de veronderstelling, dat de omzetting van het mengsel volgens de vergelijking

$$Cu_2S + 9\,CuO = 5\,Cu_2O + CuSO_4$$

plaats heeft nl. 10.58% $CuSO_4$.

Wij komen dus tot de konklusie, dat *$Cu_2O + CuSO_4$ het stabiele, Cu_2S—CuO het metastabiele phasenpaar* vormt.

4. Op gelijke wijze onderzochten wij de combinaties *CuS—Cu_2O* en *$CuSO_4$—Cu_2S*. Het was à priori onwaarschijnlijk, dat het eerstgenoemde paar stabiel zou zijn, aangezien de dissociatie van CuS in $Cu_2S + S$ volgens de waarnemingen van Preuner en Brockmöller [1]) reeds bij 450° meetbaar wordt. Het bleek dan ook dat de kleur der CuS-Cu_2O-mengsels na een 5-urige verhitting op 300—320° van donkerbruin in grijs was veranderd; er was een belangrijke hoeveelheid sulfaat gevormd. Dit werd na uitloogen met koud, uitgekookt

[1]) Zeitschr. phys. Chem. **81**, 129, (1912).

water, als $BaSO_4$ bepaald. Uit 0.8722 Gr. van een mengsel, dat 9 mols CuS op 4 mols Cu_2O bevatte werd op deze wijze 0,1274 Gr. $BaSO_4$ verkregen, zoodat de massa na verhitting 10.0 % $CuSO_4$ bevat. Indien het mengsel geheel was omgezet volgens

$$9\,CuS + 4\,Cu_2O = 8\,Cu_2S + CuSO_4$$

moest het $CuSO_4$ gehalte 11.15 % zijn. Het was dus voor een zeer belangrijk deel omgezet.

In goede overeenstemming hiermede was het feit, dat een mengsel van Cu_2S en $CuSO_4$ in 't geheel niet veranderde bij deze verhitting, het behield zijn zelfde kleur en bleef poedervormig [1]).

Cu_2S—$CuSO_4$ vormt dus het stabiele, CuS—Cu_2O het metastabiele phasenpaar.

5. Op grond van bovenstaande oriënteerende proeven was het waarschijnlijk, dat men zich de stabiele evenwichten in het stelsel Cu-S-O

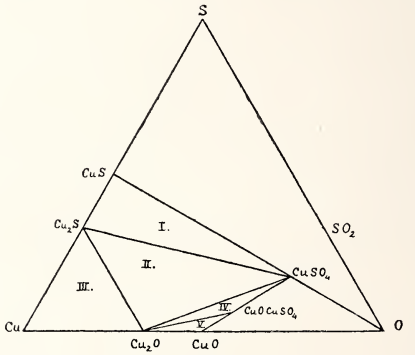


Fig. 1.

aldus zal moeten denken. Fig. 1 stelt voor een horizontale projectie op het grondvlak, van een ruimtefiguur, die geldt bij konstante temperatuur en waarbij op de vertikale as de dampdruk p is afgezet.

Mengsels van CuS en $CuSO_4$ zullen bij gegeven temperatuur de hoogste SO_2 druk geven, en wel die, welke betrekking heeft op het monovariante evenwicht:

$$3\,CuS + CuSO_4 \rightleftarrows 2Cu_2S + 2SO_2 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (I)$$

Laat men deze reaktie — door telkens het gevormde SO_2 weg te

[1]) Dit is in tegenspraak met de waarnemingen van Schenck en Hempelmann, die reeds bij 300° een smelt tusschen $CuSO_4$ en Cu_2S aannemen.

nemen — volledig plaats hebben, dan zal òf een mengsel van CuS en Cu_2S òf een van Cu_2S en $CuSO_4$ overblijven.

Het eerste zal bij verhooging van temp. onder S-afsplitsing geheel in Cu_2S overgaan, volgens: $2CuS \rightleftarrows Cu_2S + S$. Deze reactie is door de proeven van Preuner en Brockmöller volledig vastgelegd.

Het mengsel van Cu_2S en $CuSO_4$ zal onder SO_2-ontwikkeling Cu_2O vormen, en hierbij drukken leveren behoorende bij het monovariante evenwicht:

$$Cu_2S + 2\,CuSO_4 \rightleftarrows 2\,Cu_2O + 3SO_2 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (II)$$

Van dit proces moet het reaktieprodukt zijn een mengsel van Cu_2O en Cu_2S of van Cu_2O en $CuSO_4$ al naarmate het oorspronkelijk een overmaat Cu_2S of $CuSO_4$ bevatte.

In het eerste geval zal de reaktie

$$2Cu_2O + Cu_2S \rightleftarrows 6Cu + SO_2 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (III)$$

intreden, die leidt tot de in tabel 1 genoemde evenwichtsdrukken.

Mengsels van Cu_2O en $CuSO_4$ zullen bij voortgezette temperatuursverhooging, als derde phase vormen òf wel CuO, òf een intermediair basisch kopersulfaat tusschen CuO en $CuSO_4$. In verband met de proeven van Wöhler en zijn medewerkers [1]) was het waarschijnlijk, dat hier het basisch sulfaat $CuO\,.\,CuSO_4$ een rol speelt, zoodat wij eerst zullen krijgen het monovariante evenwicht:

$$4CuSO_4 + Cu_2O \rightleftarrows 3CuO\,CuSO_4 + SO_2 \quad . \quad . \quad . \quad (IV)$$

en daarna

$$CuOCuSO_4 + Cu_2O \rightleftarrows 4CuO + SO_2 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (V)$$

Ten slotte zullen we dus overhouden een mengsel van CuO en Cu_2O of van CuO en $CuO\,.\,CuSO_4$. Dit laatste zal dan volgens: $CuOCuSO_4 \rightleftarrows 2CuO + SO_3$ dissocieeren, terwijl bij nog hoogere temp. de dissociatie van CuO in $Cu_2O + O_2$ optreedt [2]).

6. Bovenstaande beschouwingen zijn door onze drukmetingen volkomen bevestigd.

Drukkingen behoorende bij het monovariante evenwicht: $3CuS + CuSO_4 \rightleftarrows 2Cu_2S + 2SO_2$ werden verkregen door van een innig mengsel van CuS en $CuSO_4$ uit te gaan.

Het $CuSO_4$ was verkregen door ontwatering van zuiver gekristalliseerd $CuSO_4\,5H_2O$ en verhitting op 300—400° ten einde eventueel aanwezig vrij zwavelzuur te verwijderen. CuS werd bereid door een zwak zure $CuSO_4$-oplossing bij gewone temperatuur met H_2S te precipiteeren, en het aldus verkregen neerslag, na drogen, op 200

[1]) Ber. der deutschen chem. Gesellschaft **41**, 703 (1908).

[2]) L. Wöhler. Zeitschr. f. Elektroch. **12**, 784 (1906).

à 250° in een H_2S stroom te verhitten. Ter verwijdering van geoccludeerde gassen werd het daarna nog in vakuum op 300 à 350° verhit. Het bevatte 66.2 % Cu (theoretisch 66.46 %).

De SO_2 ontwikkeling wordt reeds bij ± 150° waarneembaar, echter is bij deze temperatuur de reaktiesnelheid zóó gering, dat het praktisch onmogelijk is, door verhitting bij konstante temperatuur het evenwicht te bereiken. Daarom werd eerst tot een hoogere temperatuur (meestal tot 220 a 240°) verhit tot zich een belangrijke hoeveelheid SO_2 ontwikkeld had, en daarna zeer geleidelijk afgekoeld tot een temperatuur bereikt werd waarbij SO_2 adsorptie intrad. Nu werd deze temp. geruimen tijd konstant gehouden, telkens geringe hoeveelheden SO_2 weggezogen en geconstateerd of wederom absorptie optrad. Aldus was het mogelijk den evenwichtsdruk binnen 20—30 mM. in te sluiten ; nauwere grenzen konden bij deze zéér traag verloopende reaktie niet verkregen worden. Tabel II geeft de resultaten weer :

TABEL II. $3CuS + CuSO_4 \rightleftarrows 2Cu_2S + 2SO_2$ (fig. 2 lijn I).

T	p
95	180
121	246
159	443
175	716

Ook na eenige evakuaties werden steeds weer deze drukken bereikt. Het reaktieproduct was na afloop dezer metingen nog poedervormig, de kleur was van zwart in grijs veranderd, Cu_2O kon er niet in worden aangetoond. De gemeten drukken zullen dus werkelijk betrekking hebben op het bovengenoemde monovariante evenwicht.

7. Op geheel dezelfde wijze werd de reaktie $Cu_2S + 2\,CuSO_4 \rightleftarrows 2\,Cu_2O + 3\,SO_2$ onderzocht. Ook deze verloopt bij temperaturen, waarbij de evenwichtsdruk kleiner dan 1 atmosfeer is, zeer langzaam, zoodat het ook hier ondoenlijk is door verhitting op konstante temperatuur het evenwicht te bereiken. Het was daarom noodig den druk te benaderen, op dezelfde wijze als boven beschreven.

Daar al spoedig bleek, dat onze waarnemingen zeer afweken van die van Schenck en Hempelmann, herhaalden wij de drukmetingen

met mengsels van verschillende samenstelling. Uit tabel III waarin de resultaten zijn weergegeven, blijkt dat deze echter niet van invloed is op den evenwichtdruk, zoodat het bestaan van vaste oplossingen is buitengesloten.

Het door genoemde onderzoekers waargenomen verschijnsel, dat boven 300° de evenwichtsdruk eerst een maximumwaarde bereikt en daarna daalt tot een constante eindwaarde, hebben wij niet

TABEL III. $Cu_2S + 2CuSO_4 \rightleftarrows 2Cu_2O + 3SO_2$ (fig. 2 lijn II).

2 $CuSO_4$ op 1 Cu_2S.		1 $CuSO_4$ op 1 Cu_2S.	
T	p	T	p
300	135	327	175
310	148	351	228
350	210	375	350
360	245		
377.5	285		
390	443		
400	517		

kunnen bevestigen. Hoewel wij het mengsel na instelling van het evenwicht, gedurende ruim 5×24 uur op $\pm$ 320° hielden, werd geen adsorptie waargenomen. Bij andere mengsels, waarmede de metingen zoo snel mogelijk verricht werden, konden wij evenmin iets van het verschijnsel waarnemen.

Ondanks de verhitting tot 420° à 425° was het reaktieprodukt na afloop der proeven een sterk gesinterde, maar *niet gesmolten* massa, waarin roode Cu_2O deelen duidelijk waren te herkennen. De bovengenoemde drukken hebben dus ongetwijfeld betrekking op het evenwicht tusschen de vaste phasen Cu_2O, Cu_2S en $CuSO_4$.

De conclusie van Schenck en Hempelmann omtrent het optreden van een quintuple punt in dit stelsel, dat zou liggen bij 300° C. en $\pm$ 295 mM. SO_2 druk en waar Cu_2O, Cu_2S en $CuSO_4$ zouden coexisteeren naast een vloeibare phase en een gasphase moeten wij dus geheel verwerpen. Zelfs bij 430° konden wij het optreden van een vloeibare phase *niet* waarnemen.

8. Deze tegenspraak leidde ons ertoe te trachten de beginsmeltpunten van mengsels van Cu_2S en $CuSO_4$ langs thermischen weg te

vinden. Zij werden hiertoe in een glazen buis, geplaatst in een elektrischen oven, verhit, terwijl de verhittingskromme met een zilver-constantaan thermo-element kon worden opgenomen. De buis was voorzien van een afleidbuisje ; het gas dat zich tijdens de meting ontwikkelde werd hierdoor afgevoerd, in loog geadsorbeerd en kon aldus na afloop bepaald worden. De temperatuursstijging bedroeg 3° per minuut ; het begin der smelting kenmerkte zich door een zeer geprononceerden knik in de verhittingslijn. Zoo bedroeg bij een mengsel van 25 Gr. $CuSO_4$ en 25 Gr. Cu_2S (ongeveer 1 mol. $CuSO_4$ op 1 mol. Cu_2S) de constantie der temperatuur ± 5 min., waarna weder een regelmatige stijging van 2—3° per 1′ intrad. Met mengsels van verschillende samenstelling werden beginsmeltpunten verkregen, die slechts 1 à 2° uiteenliepen.

De gemiddelde waarde bedraagt 484° C. Gedurende de waarneming ontweek bij gebruik van 25 Gr. mengsel gemiddeld 160 mGr. SO_2, waaruit we afleiden, dat het mengsel voor hoogstens 2 % kan zijn omgezet. De gevonden waarde kan dus slechts zeer weinig te laag zijn.

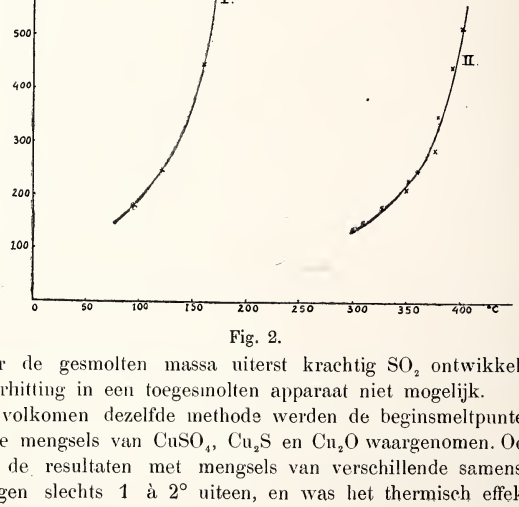


Fig. 2.

Daar de gesmolten massa uiterst krachtig SO_2 ontwikkelt, was een verhitting in een toegesmolten apparaat niet mogelijk.

Op volkomen dezelfde methode werden de beginsmeltpunten van ternaire mengsels van $CuSO_4$, Cu_2S en Cu_2O waargenomen. Ook hier liepen de resultaten met mengsels van verschillende samenstelling verkregen slechts 1 à 2° uiteen, en was het thermisch effekt zeer

belangrijk. Gemiddeld werd gevonden : **457° C.** Het ontweken SO_2 bedroeg gemiddeld 40 m.Gr. per 25 Gr. mengsel.

Het ternaire eutektikum ligt dus slechts weinig lager dan het binaire van mengsels van Cu_2S en $CuSO_4$; het vloeistofgebied zal in den driehoek $Cu_2S—Cu_2O—CuSO_4$ een sterk eenzijdige ligging naar de $Cu_2S—CuSO_4$ zijde hebben. Daar de vloeistof zeer viskeus is, en de gasontwikkeling heftig, zijn wij er tot dusverre niet in geslaagd de samenstelling der eutektika vast te stellen. Alleen kan dus gezegd worden, dat zij slechts onder hoogen SO_2-druk bestendig zullen zijn en bij gewonen druk snel ontleden onder vorming van Cu_2O. Uit onze dissociatieproeven met mengsels van $Cu_2S—CuSO_4$ berekenen wij voor de SO_2-spanning bij het beginsmeltpunt $\pm$ 1,5 atmosfeer. Een quintuple punt tusschen de vaste phasen Cu_2O, Cu_2S, $CuSO_4$, de vloeistof en de gasphase zal dus ongeveer bij bovenstaanden druk optreden.

9. Mengsels van $CuSO_4$ en Cu_2O zullen reageeren onder vorming van het basisch sulfaat $CuO.CuSO_4$.

Ten einde deze reaktie nader te onderzoeken werden ook bij deze mengsels drukmetingen verricht. In tegenstelling met de vorige evenwichten, stelt de druk zich hierbij zeer snel in ; meestal is na 15 à 20 min. de evenwichtsstand bereikt ; ook de absorptie verloopt vlug. De van weerszijden bereikte waarden liepen slechts 2 à 3 m.M. uiteen ; de dissociatielijn is dus scherp te bepalen. De SO_2-ontwikkeling werd bij $\pm$ 480° waarneembaar ; na evakuatie werden wederom dezelfde drukken verkregen. De resultaten zijn in tabel IV gegeven.

Nadat slechts weinig SO_2 onttrokken was, bestond het reaktie-

TABEL IV. $4\ CuSO_4 + Cu_2O \rightleftarrows 3\ CuO.CuSO_4 + SO_2$ (fig. 3 lijn IV).

t	p
552	48
573	71
582	87
592	114
604	168
625	317
648	502

produkt uit een poedervormige, slechts weinig gesinterde, bruinrood gekleurde massa.

10. Bij 570° werd nu voortdurend SO_2 aan het mengsel onttrokken, en telkens de evenwichtsdruk gemeten. Deze bleef dezelfde, totdat plotseling een sterke daling werd waargenomen. Een reeks punten van dit nieuw bereikte evenwicht werd bepaald; het is ongeveer even scherp waarneembaar als het vorige. De waarden komen na evakuatie weder zeer exakt terug. De hierbij verkregen resultaten zijn die van tabel V 1e reeks.

Om nu na te gaan, of dit laatste evenwicht werkelijk betrekking heeft op het basisch sulfaat $CuO.CuSO_4$ en dus mag worden voorgesteld door:

$$CuO.CuSO_4 + Cu_2O \rightleftarrows 3\,CuO + SO_2$$

werd getracht dit sulfaat in zuiveren toestand te verkrijgen. Wöhler [1]) c.s. geven hiervoor als methode aan, het verhitten van $CuSO_4$ op ± 800° in een SO_2 stroom; het is dan echter met geringe hoeveelheden Cu_2O gemengd. Deze bereiding hebben wij herhaald, waarbij evenwel bleek, dat op deze wijze sterk samengesinterde, roode massa's verkregen worden, die vrij rijk waren aan Cu_2O. Daarom hebben wij deze methode verder verlaten, en getracht de verbinding zuiver te verkrijgen door verhitting van $CuSO_4$ in een luchtstroom op 720° à 740°. Dit gaf betere resultaten, het produkt was zuiver geel gekleurd en leverde bij analyse 66,21% $CuSO_4$ (theoretisch voor $CuO\,CuSO_4$ 66,62%).

TABEL V. $CuO\,CuSO_4 + Cu_2O \rightleftarrows 4\,CuO + SO_2$ (fig. 3 lijn V).

1e reeks.		2e reeks.	
t	*p*	*t*	*p*
644	39.5	655	54
666	52	679	76
684	86	699	115
703	131.5	705	133
725	215	723	205
736	292	749	386
754	419		

[1]) L. Wöhler, W. Plüddemann en P. Wöhler, Ber. der deutschen chem. Ges. **41** 710 (1908),

Een mengsel van gelijke mols van dit basisch sulfaat en Cu_2O leverde de drukken van tabel V, 2e reeks. Aangezien beide reeksen waarnemingen volledig overeenkomen, kunnen wij er zeker van zijn, dat zij betrekking hebben op eenzelfde monovariant evenwicht en wel tusschen $CuO.CuSO_4$, Cu_2O, CuO en de gasphase. Daar de evenwichtsdruk niet verandert na onttrekking van SO_2, dus na variatie van de verhouding tusschen Cu_2O en CuO, zal de mengbaarheid dezer phasen, die door Wöhler [1]) bij *hooger* temperaturen is. waargenomen, in het onderzochte temperatuurtraject gering zijn, zoodat zij beide blijven bestaan.

Ten slotte werd het SO_2 volledig onttrokken, zoodat alleen CuO moest overblijven, daar van aequimoleculaire hoeveelheden basisch sulfaat en Cu_2O was uitgegaan. Dat dit werkelijk het geval was, hebben wij kunnen aantoonen, door de dissociatie hiervan in Cu_2O en O_2 te meten. Hierbij vonden wij bij 944° ... 36 mM. en bij 958° ... 49 mM., waarnemingen, welke geheel overeenkomen met die van Wöhler voor zuiver CuO.

11. Bij de boven medegedeelde evenwichten in het ternaire stelsel Cu-S-O sluiten zich aan de dissociatie-evenwichten van zuiver $CuSO_4$ en $CuOCuSO_4$.

Deze zijn door Wöhler c.s. bepaald.

Bij nadere beschouwing van de door hen gegeven waarden, bleek, dat de p-T-lijnen, die daaruit geconstrueerd kunnen worden, elkaar snijden, hetgeen zou leiden tot de onwaarschijnlijke conclusie, dat het basisch sulfaat eerst boven ± 625° stabiel is en daar beneden uiteen moet vallen in CuO en $CuSO_4$. Wij moesten daarom de juistheid van deze bepalingen betwijfelen.

Daar echter de nauwkeurige kennis van de dissociatielijn van het basische zout voor ons van belang was, omdat daaruit — zooals in § 14 zal blijken — de evenwichtsdruk van reactie V berekend kan worden, hebben wij de dissociatielijnen van het normale en van het basische sulfaat opnieuw bepaald. De resultaten wijken belangrijk van die van Wöhler af.

Beide evenwichten zijn uiterst gemakkelijk te bereiken, de bij ontwikkeling en absorptie verkregen drukkingen loopen niet meer dan 2 à 3 mM. uiteen; na evakuatie komen zij wederom nauwkeurig op dezelfde waarde terug. Ter controle werd bij de dissociatie van het normale sulfaat ook een reeks waarnemingen verricht, waarbij platinagaas om het porseleinen buisje met stof gewikkeld was. Het was à priori echter waarschijnlijk, dat ook zonder toe-

[1]) L. Wöhler, c.s., loc.cit.

voeging van dezen katalysator het evenwicht in de gasphase bereikt zou worden, daar de koperverbindingen zelf katalytisch werken bij de hier aangewende temperaturen [1]). Tabel VI, waarvan de 1e reeks waarnemingen zonder, de 2e met Pt-toevoeging verricht is, bevestigt dit volledig.

12. Het gasmengsel werd eenige malen weggezogen, totdat een daling van den evenwichtsdruk intrad; het reaktieproduct werd daarop geanalyseerd en gaf een verhouding $2CuO : SO_3 = 1 : 0{,}98$. Dit product gaf daarna de drukken van tabel VII; deze kwamen na voortgezette evakuatie steeds weer terug, totdat ten slotte de druk daalde op die van het evenwicht $4CuO \rightleftarrows 2Cu_2O + O_2$. Meerdere basische sulfaten zijn dus bij deze temperaturen niet bestaanbaar.

TABEL VI. $2\,CuSO_4 \rightleftarrows CuOCuSO_4 + SO_3\,[SO_2 + {}^1/_2\,O_2]$ (fig. 3, lijn VI).

1e reeks		2e reeks	
t	p	t	p
680	34	682	37
710	76	711	80
730	131	732	142
740	169	750	235
760	287	770	371
780	442		

TABEL VII. $CuOCuSO_4 \rightleftarrows 2\,CuO + SO_3\,[SO_2 + {}^1/_2\,O_2]$ (fig. 3, lijn VII).

t	p
740	61
760	84
780	144
800	224
810	284
820	345

[1]) Bodenstein en Fink. Zeitschr. f. physik. Chem. **60**, 46 (1907).
L. Wöhler, W. Plüddemann en P. Wöhler, Zeitschr. f. phys. Chem. **62**, 641 (1908).

13. De slechte overeenkomst, welke tusschen de waarnemingen van WÖHLER c.s. en de onze bestaat, deed ons een oogenblik in twijfel verkeeren of de door ons gebruikte apparatuur misschien oorzaak was van afwijkingen. Er zette zich toch een geringe hoeveelheid SO_3 af in de capillair, welke de reactiebuis met den manometer verbond. Theoretisch is het zeer onwaarschijnlijk, dat dit verschijnsel invloed op den evenwichtsdruk kan hebben; immers, zoodra SO_3 verdwijnt uit het gasmengsel, dat met de vaste stof in de reactiebuis in contact is, zal opnieuw dissociatie intreden, totdat de oorspronkelijke SO_3-druk weer bereikt is. Eerst in die deelen van den toestel, waar geen contact meer is tusschen gas en vaste stof en bovendien de temperatuur laag genoeg is, m. a. w. in de capillair, kan een *blijvende* vermindering der SO_3-spanning plaats vinden. Hier ontstaat dan een gasmengsel van SO_2 en O_2, dat dezelfde rol vervult als het tusschengeschakelde luchtkussen bij de metingen van WÖHLER c.s. Ons gasmengsel is echter niet indifferent, maar kan bij afkoeling weer volledig door de vaste stof worden opgenomen. Steeds werd dan ook waargenomen, dat na verhitting op hoogere temperatuur, gevolgd door afkoeling, de evenwichtsdruk zich zeer exact instelde

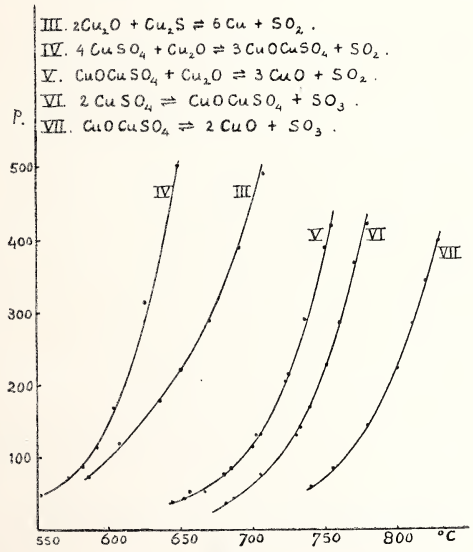


Fig. 3.

op de lagere waarde, die bij deze lagere temperatuur behoorde.

Eenige controle-bepalingen met ferrisulfaat, uitgevoerd in hetzelfde apparaat, leverden dan ook evenwichtsdrukken, welke met de door BODENSTEIN [1]) aangegeven waarden volledig overeenstemmen. Zij zijn hieronder samengevat. De afwijkingen beantwoorden aan een temperatuursverschil van 1 à 2°.

t	$p_{\text{BODENSTEIN}}$	$p_{\text{R. en G.}}$
650	124	116
670	193	181
689	319	317

14. Beschouwen wij nogmaals het monovariante evenwicht:

$$CuO\,.\,CuSO_4 + Cu_2O \rightleftarrows 4\,CuO + SO_2 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (V)$$

dan kunnen wij ons dit op de volgende wijze tot stand gekomen denken:

$$CuO\,.\,CuSO_4 \rightleftarrows 2\,CuO + SO_3 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (VII)$$

$$SO_3 \rightleftarrows SO_2 + \tfrac{1}{2}\,O_2 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (IX)$$

$$Cu_2O + \tfrac{1}{2}\,O_2 \rightleftarrows 2\,CuO \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (VIII)$$

De gasphase bestaat zoowel bij reaktie (V) als bij reaktie (VII) uit een mengsel SO_3, SO_2 en O_2. Noemen wij de partiaaldrukken dezer gassen bij gegeven temperatuur:

voor V respectievelijk ${}_5p_{SO_3}$, ${}_5p_{SO_2}$, ${}_5p_{O_2}$, den totaaldruk P_5

„ VII „ ${}_7p_{SO_3}$, ${}_7p_{SO_2}$, ${}_7p_{O_2}$, „ „ P_7

dan geldt voor het homogene evenwicht in de gasphase

bij V $K = \dfrac{{}_5p_{SO_2} \cdot {}_5p_{O_2}^{1/2}}{{}_5p_{SO_3}}$ en bij VII $K = \dfrac{{}_7p_{SO_2} \cdot {}_7p_{O_2}^{1/2}}{{}_7p_{SO_3}}$.

Bij dezelfde temperatuur moet dus

$$\frac{{}_5p_{SO_2} \cdot {}_5p_{O_2}^{1/2}}{{}_5p_{SO_3}} = \frac{{}_7p_{SO_2} \cdot {}_7p_{O_2}^{1/2}}{{}_7p_{SO_3}} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (a)$$

De coëxistentie van de phasen Cu_2O en CuO bij V vereischt nu, dat de zuurstofpartiaaldruk in dit evenwicht gelijk is aan den dissociatiedruk van zuiver CuO in Cu_2O en O_2. Noemen wij deze P_8, dan moet dus ${}_5p_{O_2} = P_8$.

Evenzoo vereischt de coëxistentie van de vaste phasen $CuO\,.\,CuSO_4$

[1]) Zeitschr. f. Elektrochemie **16**, 912. (1900).

en CuO bij V, dat de SO_3-druk van V gelijk is aan dien van VII, zoodat dus ${}_7p_{SO_3} = {}_5p_{SO_3}$.

Deze betrekkingen, gesubstitueerd in (a), geven:

$$ {}_7p_{SO_2} \cdot {}_7p_{O_2}^{1/2} = P_8^{1/2} \cdot {}_5p_{SO_2} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (b) $$

Hierin zijn ${}_7p_{SO_2}$ en ${}_7p_{O_2}$ te berekenen uit de waarnemingen van den totaaldruk P_7, indien de dissociatiegraad α van het SO_3 bekend is. Dan is n.l.

$$ {}_7p_{SO_2} = \frac{2\alpha}{2+\alpha} P_7 \qquad \text{en} \qquad {}_7p_{O_2} = \frac{\alpha}{2+\alpha} P_7 $$

en dus gesubstitueerd

$$ \frac{2\alpha}{2+\alpha} \cdot P_7^{3/2} \sqrt{\frac{\alpha}{2+\alpha}} = P_8^{1/2} \cdot {}_5p_{SO_2} $$

of:

$$ \left. \begin{aligned} {}_5p_{SO_2} &= \frac{P_7^{3/2}}{P_8^{1/2}} \cdot \frac{2\alpha}{(2+\alpha)^2} \cdot \sqrt{\alpha(2+\alpha)} \\ \text{en} \qquad P_5 &= P_8 + {}_5p_{SO_2} + {}_7p_{SO_3} \end{aligned} \right\} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (c) $$

In deze laatste vergelijking zal ${}_5p_{SO_2}$ zeer groot zijn in verhouding tot de beide andere termen; bij eerste benadering zou de totaaldruk van reactie V gelijk aan ${}_5p_{SO_2}$ gesteld kunnen worden.

15. Uit het voorgaande blijkt, dat het mogelijk is den evenwichtsdruk van V te berekenen als bekend is:

a. de dissociatiedruk bij het evenwicht VII;

b. de dissociatiegraad van het SO_3 bij de drukkingen van VII;

c. de dissociatiedruk van CuO,

De eerste grootheid is door onze bepalingen, in tabel VII medegedeeld, bekend. De tweede kan door de zorgvuldige onderzoekingen van Bodenstein en Pohl [1]) nauwkeurig berekend worden. Wij hebben dit gedaan voor verschillende temperaturen en drukken, die uit onze metingen van VII graphisch geinterpoleerd zijn (zie kolom 5 van tabel VIII).

De dissociatiedruk van CuO in Cu_2O en O_2 is geextrapoleerd uit de waarnemingen van Wöhler [2]) met behulp van de formule

$$ log\ P_8 = 13{,}077 - \frac{14000}{T}, $$

welke zich uitstekend bij zijne waarnemingen aansluit.

Met behulp van formule (c) zijn nu voor een reeks temperaturen de evenwichtsdrukken P_5 berekend en vergeleken met de experi-

[1]) Zeitschr. f. Elektroch. **11**, 373 (1905).

[2]) Zeitschr. f. Elektroch **12**, 704 (1906).

menteel gevonden waarden, (tabel V). Zij zijn in tabel VIII samengevat.

TABEL VIII.

t	T	P_7	P_8	α	P_5 (berekend	P_5 (waargen.)
720°	993	33	0.0951	0.895	211	195
740	1013	55	0.1803	0.915	338	308
760	1033	90	0.3342	0.921	526	500
780	1053	144	0.6054	0.907	784	810

De overeenstemming is — in aanmerking genomen de onnauwkeurigheid der extrapolatie van P_8 over ruim 200° beneden het waarnemingsgebied — volledig te noemen. Zij levert een bewijs zoowel voor de juistheid van onze metingen als voor die van WÖHLER omtrent de dissociatie van koperoxyd.

Delft, Anorg. en phys. chemisch laboratorium der Technische Hoogeschool.

Anatomie. — De Heer L. BOLK biedt eene mededeeling aan: *„De betrekking van het gebit der Marsupialia tot dat der Reptiliën en der Monodelphia. (Eerste mededeeling)"*.

Over de morphologische beteekenis van het gebit der buideldieren zijn in den loop der tijden de meeningen zeer wisselend geweest. Het bijzonder kenmerk van dit gebit, de bijkans totale afwezigheid van een tandwisseling gaf van zelve aanleiding tot het stellen der vraag: met welk der beide gebitten van de monodelphe zoogdieren stemt dat der Marsupialia overeen: met het melkgebit of met het blijvend gebit. De oudere schrijvers, in het bijzonder geleid door vergelijkend anatomische onderzoekingen van het functioneerend gebit, waren algemeen van oordeel, dat dit gebit met het blijvende gebit der monodelphe zoogdieren gehomologiseerd moet worden. Van deze meening waren o. a. OWEN, FLOWER, OLDFIELD THOMAS. Het melkgebit zou dus bij de buideldieren niet tot ontwikkeling komen. Slechts een enkele tand zou van dit gebit zich ontwikkelen n.l. de onmiddellijk aan de eerste kies voorafgaande. Inderdaad vindt hier vroeger of later bij de meeste buideldieren een uitstooting van een bestaanden tand en vervanging door een opvolger plaats, zooals

dit bij, de monodelphe zoogdieren volledig met alle tanden van het melkgebit geschiedt.

De meening, dat het functioneerende gebit der Marsupialiers met het tweede gebit der Monodelphia overeenstemt, was algemeen geldende tot ongeveer 1890, toen deze zienswijze in een betrekkelijk korten tijd door een andere vervangen werd. Toen trad n.l. het ontogenetisch onderzoek meer op den voorgrond, en dit leidde niet alleen tot een omkeer in de opvatting van het Marsupialiergebit, doch hierdoor werden nieuwe begrippen in de odontologie ingevoerd, die het uitgangspunt vormden van zooveel willekeur in de interpretatie der verschijnselen, van zooveel verschil van meening, dat men in de casuïstische literatuur over de ontogenie van het marsupialiergebit voortdurend op tegenspraak tusschen de verschillende schrijvers stoot, en van overeenstemming, zoodra het detailvragen betreft, nauwelijks sprake is. Deze periode in de geschiedenis der Odontologie begint met de verhandelingen van Kükenthal, Leche en Röse. Vooral de onderzoekingen en zienswijzen van eerstgenoemden schrijver waren voor de nieuwe richting van overwegende beteekenis.

Hoezeer ook in andere opzichten van elkander verschillend, kwamen deze schrijvers toch daarin met elkander overeen. dat het functioneerend gebit der Marsupialiers met het melkgebit der Monodelphia moet worden gelijk gesteld. En wat dus den tand betrof, die onmiddellijk vóór den eersten kies staat, en gewisseld wordt, deze moet worden opgevat, als de tand van het melkgebit die door den eenigen aangelegden tand van het blijvend gebit vervangen wordt. Terwijl dus in 't kort volgens de meening der oudere anatomen de buideldieren alleen de tweede dentitie bezitten, en van de eerste slechts tijdelijk een enkele tand, keert na 1890 de meening om: de buideldieren bezitten alleen het melkgebit, en van de tweede dentitie komt slechts een enkele tand tot ontwikkeling. Voor Kükenthal en Röse was deze tand de laatste rest van de verloren gegane tweede dentitie, voor Leche daarentegen het eerste element eener nieuwe bij de Monodelphia tot volledige ontwikkeling gekomen tandreeks.

Wanneer men, zonder zich door de bestaande theoriën te laten beïnvloeden, de ontwikkeling van het gebit van een Marsupialier, bij voorkeur van een polyprotodonten vorm, onderzoekt, dan moet men zich eenigszins verwonderen over de zwakheid der gronden, waarop Kükenthal, Leche en Röse hun theorie hebben gevestigd, te meer omdat zij toch op een, in zijn juistheid zeer aanvechtbare premisse een geheel nieuw begrip in de odontologie der zoogdieren moesten invoeren, een begrip dat zijn verwarring stichtenden invloed over

het geheele gebied der zoogdier-odontologie deed gevoelen. Dit begrip is de z.g.n. prelacteale dentitie. Als zoodanig onderscheiden genoemde schrijvers een gebitreeks, die aan de melktandreeks zou zijn voorafgegaan. Men zou dus bij de zoogdieren minstens drie gebitten moeten onderscheiden: de prelacteale, de lacteale en de permanente. Bij de buideldieren zou van deze drie de lacteale het functioneerend gebit vormen, van het permanent gebit zou slechts één tand (de laatste premolaar) worden aangelegd, en van het prelacteale zouden ontogenetisch in verschillend aantal wel tandjes worden aangelegd, doch deze zouden nimmer tot volle ontwikkeling komen, en steeds geresorbeerd worden.

Hoe werden nu de onderzoekers tusschen 1890 en 1900 tot deze meening geleid? Uit het embryologisch onderzoek omtrent de ontwikkeling van het marsupialiergebit bleek, dat zonder twijfel ook bij deze diervormen twee gebitreeksen aangelegd werden. En de topografische verhouding der kiemen van de tanden van elk dezer reeksen, was volkomen gelijk aan die welke men bij den gebitaanleg der monodelphe zoogdieren aantreft, de kiemen n.l. der eene reeks liggen wangwaarts van die van het andere gebit en alterneeren met deze. Het bleek nu echter, dat in tegenstelling met de monodelphe zoogdieren, de tandjes der bukkale of buitenste reeks rudimentair worden, terwijl de kiemen van de binnenste reeks zich tot het functioneerend gebit ontwikkelen. Zoo op het eerste gezicht zou men dus in deze waarnemingen de bevestiging hebben kunnen zien van de opvatting der oudere anatomen, dat het functioneerend gebit der Marsupialiers met de tweede dentitie of het permanente gebit der Monodelphia overeenstemt, want ook dit laatste ontstaat uit de binnenste reeks der tandkiemen. Had Kükenthal nu maar deze zoo voor de hand liggende interpretatie aan zijn waarnemingen gegeven, zooals bijv. in 1897 door Wilson en Hill [1]) geschied is, dan zoude veel begripsverwarring en tegenspraak in de odontologische literatuur ons zijn bespaard gebleven.

Doch Kükenthal liet zich misleiden door een histologisch verschijnsel, waaraan hij een overwegende, en m.i. onjuiste beteekenis toekende. Hij zag n.l. dat de vrije rand van de tandlijst, nadat de kiemen der binnenste reeks waren aangelegd zich een weinig verdikte. Deze ontwikkeling nu trok in bijzondere mate zijn aandacht, en hij kende hieraan een beteekenis toe, die den grondslag voor zijn theorie vormde. Hij beschouwde n.l. deze aanzwelling als de aanduiding van nog een tandreeks, zoodat bij de Marsupialiers drie tandreeksen

[1]) Development and succession of teeth in Perameles Quat. Journ. of mikrosk. Sc. Vol. XXXIX. 1897.

zouden worden aangelegd: een buitenste, waarvan de tandjes een deel van hun ontwikkelingsweg doorliepen, om dan geresorbeerd te worden, een middelste, waarvan de tanden het functioneerend gebit samenstellen, en een binnenste, die zich echter slechts als aanzwelling van den vrijen rand der tandlijst kenbaar maakt, en waarvan slechts een enkele tand — de eenige bij de Marsupialiers voorkomende wisseltand — zou ontstaan. Ik moet er echter onmiddellijk op wijzen, dat nog nimmer door eenig onderzoeker in dezen iets aangezwollen vrijen rand der tandlijst iets is waargenomen, wat ook maar op eenig begin van tandontwikkeling wijst. Dit moet al dadelijk twijfel doen rijzen of men in deze aanzwelling met verschijnselen te doen heeft die op een tandreeks wijzen, welke bij de Marsupialiers in hun jongste ontwikkelingsphase zou zijn verloren gegaan.

Leche, die eveneens aan het vrije tandlijsteinde een bepaalde beteekenis toekende, gaf er dan ook de, van dit standpunt beschouwd, meer aannemelijke verklaring van, dat het niet als laatste spoor van een verloren, doch als eerste aanduiding eener nieuw optredende tandreeks, moet worden beschouwd. Leche's meening vond geen aanhang, en zoo werd dus het vrije tandlijsteinde, door een groep van onderzoekers in navolging van Kükenthal als het bewijs opgevat dat een tandreeks bij de buideldieren verloren gegaan moet zijn. En eenmaal op dit standpunt staande, waren deze schrijvers nu wel gedwongen om deze reeks, als zijnde het meest naar binnen gelegen te homologiseeren met het blijvend gebit der monodelphe zoogdieren, en de middelste, bij de Marsupialiers tot het functioneerend gebit zich ontwikkelende reeks, kon dus niet anders dan met het melkgebit der hoogere zoogdieren worden gelijkgesteld. [1])

Nu kwam men echter voor de moeilijkheid, een verklaring te geven voor de buitenste reeks van tandjes, die bij de Marsupialierembryonen tot aanleg en gedeeltelijke ontwikkeling komen, doch geresorbeerd worden. Dat gaf aanleiding ertoe, dat Kükenthal het begrip prelacteale tandreeks in de literatuur invoerde, als een gebit, dat aan dat der melktanden zou zijn voorafgegaan.

De reden waarom Kükenthal aan den gezwollen eindrand der tandlijst zulk een diep ingrijpende beteekenis toekent is niet recht duidelijk, te meer niet omdat hierdoor een zoo verregaand verschil in de gebitontwikkeling van didelphe en monodelphe zoogdieren

[1]) De meening dat uit dit aangezwollen tandlijsteinde de eenige tand die een voorganger heeft, (dus P_4) ontstaan zoude, is onjuist. Deze tand behoort tot de serie der overige functioneerende tanden en wordt geheel als deze aangelegd, alleen begint de aanleg iets later dan die der overige.

ontstond. Bij beide groepen treft men den aanleg van twee reeksen van tandkiemen aan, een buitenste en een binnenste. Doch in stede deze met elkander te homologiseeren, wordt de binnenste reeks der didelphe zoogdieren met de buitenste der monodelphe geïdentificeerd, terwijl de binnenste reeks van deze laatste bij de Marsupialiers teruggezien wordt in een eenvoudige aanzwelling van den eindrand der tandlijst, waarin nog nimmer een spoor van werkelijke tandontwikkeling is waargenomen, terwijl de buitenste rij teruggevoerd wordt tot een hypothetische gebitreeks die, bij de hypothetische stamvormen der zoogdieren gefunctioneerd zou hebben. Afgezien van het gewrongene in deze voorstelling, moet het toch a priori al weinig waarschijnlijk voorkomen, dat de gebitreeks, die bij de monodelphe zoogdieren als blijvend gebit zulk een overwegende beteekenis heeft, bij de primitiever didelphe zoogdieren, zelfs embryonaal spoorloos verdwenen zou zijn. Men zou toch, een oogenblik zich stellend op het standpunt van KÜKENTHAL, dat er oorspronkelijk drie reeksen van tanden geweest zijn, moeten verwachten, dat waar de z.g.n. prelacteale tandreeks zich nog vertoont, als een aantal wel kleine, maar volledig gevormde tandjes, toch ook nog iets van die binnenste reeks zou te zien zijn, te meer daar het toch juist deze is die zich bij de monodelphe zoogdieren zoo krachtig ontwikkelt. En zeker te meer, omdat volgens KÜKENTHAL een der tanden van die binnenste reeks, niet rudimentair wordt doch ten volle tot ontwikkeling komen zou [1]). Terwijl dus één element dezer binnenste reeks een volledige ontwikkeling doorloopt, zoude van alle anderen de ontwikkeling steeds ten volle onderdrukt zijn. Dit is zeer in tegenspraak met wat men bij de buitenste der onderstelde drie rijen waarneemt, die ook niet meer het aanzijn aan volledig ontwikkelde tanden geeft, doch waarvan toch de elementen zoo dikwijls als welgevormde tandjes, die na hun vorming geresorbeerd worden, optreden. Dit verschil in ontwikkelingspotentie tusschen de buitenste en binnenste reeks bij de didelphe zoogdieren, zou m.i. alleen te verklaren zijn door aan te nemen, dat dan de binnenste reeks reeds lang vóór de buitenste in haar ontwikkeling is onderdrukt. Doch in dat geval zouden de stamvormen der Marsupialiers niet drie, doch slechts twee tandreeksen gehad hebben die echter niet met de beide reeksen der monodelphe zoogdieren zouden hebben overeengestemd.

De overwegende, en door niets gemotiveerde beteekenis die KÜKENTHAL, RÖSE en DEPENDORF aan de aanzwelling van den eindrand der tandlijst bij de Marsupialiers gegeven hebben, heeft de gebitsproblemen in niet geringe mate ingewikkelder gemaakt. WILSON en

[1]) Deze meening is echter zooals hiervoor opgemerkt onjuist.

Hill hebben dit reeds in 1897 in het licht gesteld, door er in het bijzonder op te wijzen, dat in dit verdikte tandlijsteinde niet de minste sporen van plaatselijke aanzwelling te zien zijn, die op begin van aanleg van eenigen tand wijzen zou. Volgens hen ontstaat het vrije tandlijsteinde eenvoudig tengevolge van de afsnoering der tandkiemen van de tandlijst. Toch is hiermede zooals later zal worden aangetoond niet alles omtrent dit vrije tandlijsteinde gezegd.

Kükenthal postuleerde dus reeds drie tandreeksen bij de Marsupialiers: een prelacteale, lacteale en permanente. Doch hiermede waren de verwikkelingen van dit gebitsprobleem nog niet ten einde. Want ook aan de linguale zijde van den aanleg der kiezen werd het z.g.n. vrije tandlijsteinde waargenomen. Kükenthal nu, en andere schrijvers, zijn van meening dat de kiezen uit de samensmelting van den aanleg van tanden van twee reeksen ontstaan, n.l. van elementen van het lacteale en het permanente gebit. Door deze hypothese was men gedwongen aan het vrije tandlijsteinde linguaal van den aanleg der kiezen een andere beteekenis toe te kennen, dan aan dat, linguaal van de meer naar voren gelegen tanden. Bij deze laatste was het een aanwijzing van de verloren gegane reeks der permanente tanden, maar aangezien deze laatste ook bij de Marsupialiers in de vorming der kiezen zou zijn opgenomen, kon het vrije tandlijsteinde aan de linguale zijde der Marsupialierkiezen alleen de beteekenis hebben van nog een vierde reeks van tanden. Zoo ontstond in de odontologische literatuur het begrip eener reeks van postpermanente tanden.

Wij zien dus dat achtereenvolgens uitsluitend op grond van de beteekenis die men aan het vrije tandlijsteinde toekende, in de odontologie de begrippen prelacteale en postpermanente tanden werden ingevoerd, en dat bovendien de homologiseering der gebitten van didelphe en monodelphe zoogdieren een andere werd, dan die welke de oudere vergelijkende anatomen gegeven hadden. Afgezien van bedenkingen van meer feitelijken aard, die straks zullen ontwikkeld worden, is in 't algemeen de vraag gewettigd, of het verdedigbaar is, op zulk een zwakken grondslag een theorie op te bouwen van zoo verregaande strekking, en morphologische deducties van zoo ingrijpende beteekenis te maken met zulk een zwak, en in zijn beteekenis aanvechtbaar uitgangspunt. En al hadden geen andere gronden mij er toe geleid om de theorie van Kükenthal als onjuist te verwerpen, dan zoude zij mij reeds door de algemeene zwakheid harer innerlijke constructie weinig aannemelijk voorkomen.

Dat echter deze theorie zich meerdere aanhangers verwerven kon, vond zijn grond daarin, dat er geen argument aan te voeren was, waardoor zij a priori onaannemelijk verklaard kon worden, maar

zeker ook wel, omdat door deze theorie schijnbaar een verbinding gevormd werd tusschen de verschijnselen van gebitswisseling bij de reptilien en de monodelphe zoogdieren. Een der kenmerken van het reptiliengebit is de z.g.n. polyphyodontie; gedurende het leven komen een onbeperkt aantal tandwisselingen voor, en komen achtereenvolgens een grooter aantal tandreeksen tot ontwikkeling. Bij de zoogdieren d.e.t. komt slechts eenmaal tandwisseling voor, zij brengen slechts twee tandreeksen tot ontwikkeling, zijn diphyodont. Als uitzondering komt ook monophyodontisme voor, een tandwisseling grijpt niet plaats. Algemeen gold nu de ook wel voor de hand liggende meening, dat het diphyodontisme der zoogdieren uit het polyphyodontisme der reptilien ontstaan zou zijn, krachtens eene geleidelijke vermindering van het aantal tandwisselingen tot één, dus der gebitreeksen tot twee. En op grond dezer meening had dus de voorstelling, dat bij de buideldieren nog aanduidingen van vier gebitreeksen zouden voorkomen: prelacteale, lacteale, permanente en postpermanente, niets onaannemelijks. Integendeel. Deze interpretatie der verschijnselen verleende juist een steun aan de zoo logisch schijnende afleiding van het diphyodontisme uit het polyphyodontisme. Er waren dus wel factoren aanwezig, die aan de KÜKENTHAL'sche theorie een gunstig onthaal verzekerden.

Beschouwingen en overwegingen van meer algemeenen aard zouden, zooals boven reeds gezegd, deze theorie voor mij reeds weinig aannemelijk gemaakt hebben. Doch ik stel mij niet ten doel in deze mededeeling de zwakke zijde dezer theorie te gaan in 't licht stellen, om daardoor tot mijn besluit te komen, dat zij niet juist zijn kan. Ik stel mij voor in 't volgende van geheel andere gezichtspunten uitgaande de morphologische beteekenis van het Marsupialiergebit te onderzoeken.

Voor eenige jaren is in de Zittingsverslagen dezer Akademie eene mededeeling van mij opgenomen betreffende de betrekking tusschen het zoogdier- en het reptiliengebit. In het bijzonder werd daarbij ingegaan op de vraag in hoeverre het diphyodontisme der zoogdieren afgeleid mocht worden van het polyphyodontisme der reptilien door vermindering van het aantal tandwisselingen. Bij zulk een afleiding gaat men uit van de onderstelling, dat het wisselingsproces van reptilien en zoogdieren volkomen homologe verschijnselen zijn. In de genoemde mededeeling, en in later verschenen uitvoeriger onderzoekingen is aangetoond, dat deze onderstelling niet juist is. Het wisselingsproces van reptilien en zoogdieren zijn twee principieel verschillende verschijnselen. Men mag dus het diphyodontisme der laatsten niet van het polyphyodontisme der eersten afleiden. En om

begripsverwarringen te voorkomen, die zouden kunnen ontstaan door den zin dezer woorden, waarin zich de oude opvatting afspiegelt, is het gewenscht deze termini te laten vervallen, en het essentieele in zoogdier- en reptiliengebit door andere termen aan te duiden. Deze zullen straks gegeven worden.

Bij mijn onderzoek omtrent de morphologische beteekenis van het buideldiergebit, ben ik van den beginne af van een ander gezichtspunt uitgegaan dan de vroegere onderzoekers. Voor deze was het de vraag in welke betrekking staat het gebit der didelphe zoogdieren tot dat der monodelphe, wat is er bij de buideldieren met hun afwezigheid van tandwisseling te vinden van de beide gebitreeksen der monodelphen. Voor mij was het in hoofdzaak de vraag: in hoeverre treft men bij de buideldieren gedurende den gebitaanleg nog verschijnselen aan die kenmerkend zijn voor het gebit der reptiliën. Tot goed begrip van het antwoord op deze vraag moet dus een korte uiteenzetting voorafgaan der voornaamste ontwikkelingsverschijnselen van het reptiliëngebit, vergeleken met die bij de zoogdieren.

In de genoemde mededeeling is aangetoond, dat het reptiliëngebit ontstaat uit tandkiemen die op de tandlijst in twee rijen aangelegd worden, een rij op de bukkale vlakte dicht onder het epitheel der mondholte, en een tweede rij aan den vrijen onderrand van de lijst. Beide rijen liggen dus als een buitenste en binnenste ten opzichte van elkander, reden waarom zij als *Exostichos* en *Endostichos* onderscheiden werden. En daar de eerste aanleg van het gebit een tweerijige is, kan dit dus als een „*distichisch*" worden aangeduid.

Kenmerkend is voorts, dat de tandkiemen van beide rijen met elkander alterneeren. Het eerst worden de tandkiemen der exostichale rij zichtbaar en de hieruit ontstaande tanden zijn dan ook in hun ontwikkeling iets voor bij die der endostichale rij. Bij de zoogdieren treft men hetzelfde structuurbeginsel aan. Ook hier wordt het gebit in een bukkale rij — exostichos —, en een linguale rij of endostichos aangelegd, en als bij de reptilien alterneeren de elementen van beide rijen met elkander. Van beide vertebratengroepen is het gebit in aanleg dus distichisch. In den loop der verdere ontwikkeling treden nu echter essentieele verschillen tusschen het gebit van reptilien en monodelphe zoogdieren op.

Bij de reptilien schuiven de endostichale tanden regelmatig tusschen de exostichale, zoodat in het functioneerend gebit beide reeksen in een enkele rij op of in de kaak zijn bevestigd. Het kenmerkende in de morphologie van het reptiliengebit is dus dat hierin beide reeksen van tanden te gelijker tijd functioneeren. Dit feit zoude ik

tot uitdrukking willen brengen door het reptiliengebit *„hamastichisch"* te noemen. En daar altans in den aanvang telkens tusschen twee exostichale tanden een endostichale plaats neemt, en aan den opbouw van het gebit deelneemt, de vermenging dus van beide reeksen een regelmatige is, moge ook dit feit in de kenschetsing van het reptiliengebit tot uitdrukking komen. Het functioneerend gebit der reptilien is dus als een *„isokrasisch hamastichisch"* aan te duiden.

Ten opzichte van dit kenmerk nu treedt een principieel verschil op tusschen reptiliën en monodelphe zoogdieren. Want wel worden ook bij deze laatste de beide tandreeksen betrekkelijk kort na elkander aangelegd, doch de binnenste of endostichos ontwikkelt zich meestal veel langzamer en de elementen hiervan schuiven zich niet tusschen die van den exostichos in. Deze laatste vormt een goed aaneengesloten gebit waarvan de tanden in zekere regelmaat doorbreken, en gedurende eenigen tijd functioneeren, terwijl de tanden van den endostichos onder het oppervlak blijven, zich langzaam ontwikkelend. Hebben zij een bepaalden ontwikkelingsgraad bereikt, dan stooten zij de tanden van den exostichos, dat is dus het melkgebit, geleidelijk uit, nemen hun plaats in, en vormen het tweede of z.g.n. blijvende gebit. Het typische verschil tusschen reptiliën- en zoogdiergebit is dus, dat het functioneerend gebit bij eerstgenoemde uit elementen van beide rijen samengesteld is, terwijl d. e. t. bij de zoogdieren beide rijen na elkander functioneeren. Het gebit der monodelphe zoogdieren onderscheid ik dus als een *chorisstichisch* tegenover het hamastichische der reptilien. Er moet echter op gewezen worden dat naar de onderzoekingen van Leche bij de Erinacidae het functioneerend gebit eveneens uit een menging van de elementen van beide rijen bestaat. Dit is waarschijnlijk een uitdrukking van het zeer primitieve karakter dezer diergroep.

In het voorafgaande is tevens het voornaamste kenmerk van den aard der tandwisseling bij de zoogdieren aangegeven, de endostichale rij stoot de exostichale uit, m. a. w. de beide rijen volgen elkander op, het is een reekswisseling. Deze vorm van tandwisseling zal dan ook als *„stichobolie"* worden onderscheiden. De wisseling bij de reptilien moet een geheel ander karakter dragen, daar hier toch beide rijen gelijktijdig het functioneerend gebit samenstellen, van een vervanging van eene rij door een andere kan hier dus geen sprake zijn. De wisseling bij de reptilien draagt dan ook een veel meer elementair karakter. Bij deze diergroep toch is de productiviteit der tandlijst niet met den aanleg van één enkele exo- en endostichale tandreeks geëindigd. In tegendeel. Na den aanleg der endostichale reeks, verschijnt een derde tandreeks, die als de vervangreeks

van den eerst aangelegden exostichos is te beschouwen, daarna verschijnt een vierde, die den eersten endostichos zal vervangen en zoo vervolgens. De elementen van deze volgende reeksen zijn ontstaan uit de matrices, waaruit die van de beide eerste reeksen ontstonden, en wel zoo, dat een matrix eerst een element levert voor den eersten exostichos, dan een element van den tweeden exostichos en zoo vervolgens. Het tweede product van een matrix is bestemd om het eerste uit te stooten en te vervangen, om op zijn beurt weder door het derde product uitgestooten te worden. Alle producten van een zelfde matrix te zamen kan men als een tandfamilie onderscheiden. Elke tand dus bij de reptilien is als een generatie te beschouwen, die door een volgende, jongere generatie, die uit dezelfde matrix ontstaan is als de eerste, zal worden vervangen. Steeds zal dus een exostichale tand worden uitgestooten door een exostichalen. Er zijn dus evenveel tandmatrices in de tandlijst als het gebit functioneerende tanden heeft. Deze matrices blijven voortdurend produceeren. Bij sommige reptilien ligt een langer, bij anderen een korter tijd, tusschen de vorming van twee tandgeneraties. Bij de reptilien is dus van een reeksverwisseling geen sprake, daar beide reeksen gelijktijdig functioneeren. Hier draagt de wisseling het karakter, dat de successievelijk door een matrix gevormde leden eener familie in elkanders plaats treden. In tegenstelling tot de stichobolie der monodelphe zoogdieren, zoude ik dat proces als „*merobolie*" wenschen te onderscheiden.

Hoe moet men zich nu de verhouding denken tusschen het zoogdiergebit, waarin slechts eenmaal een exo- en endostichale reeks wordt aangelegd, en het reptiliengebit waarin een aantal exo- en endostichale tandreeksen, als even zoovele generaties elkander opvolgen? De eenvoudigste voorstelling is deze dat de tandmatrix bij de reptilien haar productiviteit over het geheele leven van het individu uitstrekt, telkens een elementair gevormden tand doet ontstaan, terwijl daarentegen bij de zoogdieren de geheele productiviteit van een tandmatrix in de vorming van een enkel product opgaat, dat dan echter in potentie een grooter aantal elementaire tanden, een aantal tandgeneraties omvat. Het is alsof in een zoogdiertand een geheele tandfamilie der reptilien is samengedrongen. En dezen tandaanleg zal ik dan ook als „*symphyomeer*" onderscheiden.

De zoogdiertand is dus niet homoloog met een reptilientand, doch beantwoordt aan alle generaties die uit een matrix van den tandlijst ontstaan kan, dus aan een tandfamilie der reptilien. In de meeste gevallen zijn in het relief der zoogdiertanden twee, somtijds drie van zulke generaties te herkennen, zij zijn naar hun bouw *dimeer* of zeldzamer *trimeer*.

De reptilientanden daarentegen zijn steeds *monomeer*, elke tand beantwoordt slechts aan een enkele generatie, en deze generaties volgen elkander nu eens sneller dan weer minder snel op. In tegenstelling tot den symphyomeren tandaanleg der zoogdieren, is dan ook het gebit der reptilien als *stoicheomeer* aan te duiden.

Wanneer wij de hoofdpunten uit de bovenstaande vergelijking tusschen het reptiliëngebit en dat der monodelphe zoogdieren resumeeren, dan is het volgende gebleken. De gebitaanleg is bij beide groepen distichisch, de tandaanleg is bij de monodelphe zoogdieren symphyomeer, bij de reptiliën stoicheomeer, de tandvorm is bij de zoogdieren dimeer, zelden trimeer of polymeer, bij de reptiliën monomeer, het functioneerend gebit is bij de monodelphe zoogdieren chorisstichisch, bij de reptiliën isocrasisch hamastichisch, de tandwisseling is bij de zoogdieren stichobolisch, bij de reptiliën merobolisch.

Wanneer men deze kenschetsing der gebitten van beide vertebratengroepen vergelijkt met de algemeen gangbare: het gebit der reptiliën is polyphyodont, de tanden enkelvoudig, dat der zoogdieren diphyodont en de tanden ten deele samengesteld, dan lijkt het alsof door mij de verschillen tusschen beide gebitsvormen grooter zijn gemaakt. Inderdaad is dit echter niet zoo sterk het geval als het lijkt. Het essentieele onderscheid ligt daarin, dat door mij de betrekking tusschen het zoogenaamde polyphyodontisme der reptiliën en diphyodontisme der zoogdieren principieel wordt verworpen, als zijnde de tandwisseling bij beide groepen geheel verschillende verschijnselen. Direkt hiermede in verband staand is het door mij op den voorgrond gestelde verschil in de structuur van het functioneerend gebit.

De boven omschreven verschillen zijn in Figuur 1 in een schematische figuur tot uitdrukking gebracht. Het schema A heeft betrekking op de Reptiliën, de exostichale tanden zijn gepunkteerd, de pijltjes geven het mechanisme der tandwisseling aan. Het schema B heeft betrekking op de monodelphe zoogdieren. De beteekenis der punkteering en der pijltjes is als bij het schema A.

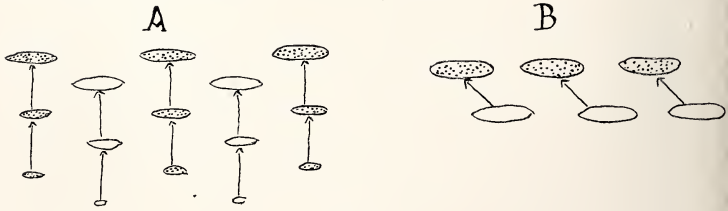


Fig. 1.

Met het vorenstaande hebben wij den grondslag gelegd voor een beantwoording der vraag: welke plaats het gebit der didelphe zoogdieren in het systeem inneemt. Het is gemakkelijk in te zien, dat voor elk der hiervoor omschreven verschilpunten tusschen reptiliëngebit en dat der monodelphe zoogdieren, deze vraag als een afzonderlijke moet worden gesteld en beantwoord. Nu zijn er drie mogelijkheden: *a.* het gedraagt zich als dat der reptiliën, *b.* als dat der monodelphe zoogdieren en *c.* het neemt een tusschenplaats in, en heeft met beide verschijnselen gemeen, dat wil dus zeggen het is niet meer een reptiliëngebit, doch ook nog niet in elk opzicht het gebit van een monodelph zoogdier. Het antwoord nu op de gestelde vraag, gebaseerd op onderzoek van een grooter aantal buideljongen van meerdere marsupialiersoorten, is in een zoo beknopt mogelijken vorm in onderstaande tabel gegeven.

	Aanleg van het gebit	Aanleg der tanden	Tandvorm	Gebitvorm	Tand-wisseling
Reptiliën	Distichisch	stoicheomeer	monomeer	hamastichisch (isocrasisch)	merobolisch
Monodelphe zoogdieren	Distichisch	symphyomeer	dimeer of trimeer	chorisstichisch	stichobolisch (volledig)
Marsupialiërs	Distichisch	symphyomeer of stoicheom.	monomeer of dimeer	hamastichisch (anisocrasisch)	stichobolisch (zeer beperkt)

Uit deze tabel blijkt, dat naar mijn onderzoekingen de Marsupialiers, alleen wat den aanleg van het gebit betreft met de reptiliën en de overige zoogdieren overeenstemmen, daar ook hun gebit in twee rijen wordt aangelegd: een exostichale en een endostichale, doch dat overigens in elk ander opzicht de Marsupialiers een overgangstoestand vormen tusschen reptiliën en monodelphe zoogdieren.

Ik stel mij voor dit achtereenvolgens te gaan aantoonen voor elk der ontogenetische en morphologische eigenschappen van het gebit en der tanden. In deze eerste mededeeling zal alleen van het gebit in zijn geheel sprake zijn, in een volgende zullen dan de tanden als elementen van het gebit nader beschouwd worden.

Wat dus het gebit betreft zal getracht worden in het volgende aan te toonen, dat dit in zijn aanleg distichisch is, dat wil zeggen in twee rijen wordt aangelegd, terwijl het in zijn definitieve structuur hamastichisch is, dat wil zeggen van beide rijen nemen elementen aan den opbouw van het gebit deel. Wat het distichale karakter van het Marsupialiergebit betreft, dit laat zich natuurlijk

het best aantoonen aan het gebit van polyprotodonte marsupialiers.

Aan de verdere beschouwingen leg ik het gedeeltelijk ontwikkelde gebit van een buideljong van Perameles obesula ten grondslag, en begin met de beschouwing van het onderkaaksgebit. In figuur 2

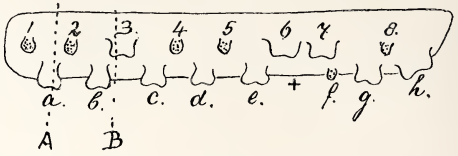


Fig. 2.

is deze gebitsaanleg schematisch geschetst. In overeenstemming met andere onderzoekers trof ik hier een aantal wel aangelegde, doch zich niet verder ontwikkelende tandjes aan. Deze zijn in figuur 2 gepunkteerd.

Het schema waarin de tanden in hun topographische ligging ten opzichte van elkaar geschetst zijn, stelt den gebitaanleg voor alsof men de tandlijst van de bukkaalzijde ziet. Het is duidelijk dat de tandkiemen in twee rijen liggen, een dichter bij het oppervlakte-epitheel, en een langs den onderrand der lijst. De tanden der exostischale rij zijn acht in aantal en van 1—8 genummerd, die der endostichale rij zijn eveneens acht in aantal en met *a*—*h* aangeduid. Dat dé tanden van beide reeksen alterneeren is duidelijk. Het door mij onderzochte object, waaraan Fig. 2 ontleend is, stemt in ontwikkelingsgraad van het gebit ongeveer overeen met het Stadium IV door Wilson en Hill in hun monographie over de gebitsontwikkeling van Perameles beschreven. Van de acht exostichale tanden komen slechts drie tot verdere ontwikkeling, n.l. de derde, de zesde en zevende in de rij, de overige worden geresorbeerd.

De exostichale tanden worden, als bij de reptilien, uit de zijvlakte van de tandlijst aangelegd. Dit is bij de monodelphe zoogdieren ook wel het geval, doch de Marsupialiers vertoonen in dit opzicht toch veel meer overeenkomst met de Reptilien dan met de genoemde zoogdieren. Hoezeer in jonge ontwikkelingsstadien de aanleg van het gebit van Marsupialiers en Reptilien nog overeenstemt, kan blijken uit een vergelijking van Figuur 3 en 4. In Figuur 3 is de tandlijst

Fig. 3.

Fig. 4.

met den aanleg van een exostichalen en endostichalen tand van een jonge Lacerta geschetst, de exostichale ligt parietaal dicht onder het epitheel der mondholte, de endostichale aanleg ligt terminaal. In Fig. 4 is de Figuur 37 van Wilson en Hill gereproduceerd, zij betreft den aanleg van de tanden *c* en 4 in het schema van fig. 2, bij een ontwikkelingsstadium iets jonger dan mij ter beschikking stond. De overeenkomst is zoo treffend, dat alleen de krachtiger ontwikkeling der oerpulpacellen in figuur 4 bewijzen dat het hier niet een tandlijst met tandaanleg van een reptiel betreft. Op deze overeenstemming van het tandlijstapparaat met de tandkiemen tusschen Marsupialiers en Reptilien is reeds door Leche met betrek-

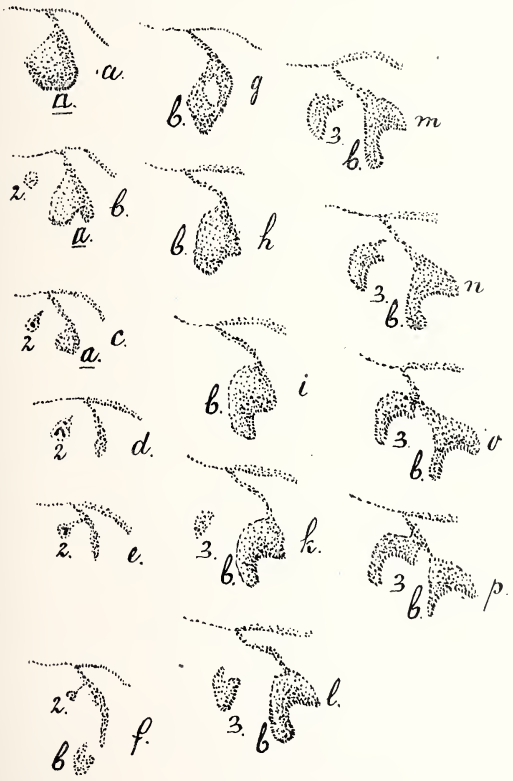


Fig. 5.

king tot Myrmecobius gewezen (Morph. Jahrb. XX blz. 118). Ter aangehaalde plaats zegt schrijver: dasz die erhaltenen Bilder in Bezug auf die Beziehungen der Schmelzleiste des rudimentären Zahns zur Leiste der persistierenden eben so sehr von den bei allen übrigen Säugethieren vorkommenden Befunden abweichen, wie sie an Zustände bei manchen Reptilien erinnern".

Zooals uit figuur 2 te zien is ontwikkelen zich van de exostichale tanden slechts drie, n.l. de als 3, 6 en 7 genummerde. Vooral de beteekenis van tand 3 en 7 is voor onze verdere uiteenzetting van belang, en het is derhalve noodzakelijk dat de exostichale natuur hiervan afdoende bewezen wordt. Daarom geef ik vooreerst in Figuur 5 een vijftiental opeenvolgende coupen door het gebied van de tandlijst in Figuur 2 begrensd door de als *A* en *B* aangeduide lijnen. In dit gebied ligt nog het achtereind van den endostichalen tand *a*, dat in de coupen *a*, *b* en *c* als terminale aanzwelling aan de tandlijst te zien is. Dan volgt de exostichale, reeds in het bezit van een dentinkapje zijnde, doch overigens rudimentaire tand 2, die in de coupen *b-f* geschetst is. Dat deze tand niet terminaal, doch parietaal uit de tandlijst ontstaat is duidelijk. Vervolgens komt de endostichale tand *b*, welks aanleg men als terminale reeds ingestulpte aanzwelling aan de tandlijst in de coupen *f-p* vervolgen kan. Doch voordat deze aanleg nog ten einde is, treedt de aanleg van den exostichalen tand 3 op. Dat ook deze tand niet terminaal doch evenals tandje 2 parietaal met de tandlijst is verbonden, en dus tot den exostichos behoort, wordt door de figuren buiten twijfel vastgesteld. En om dit feit nog te meer te bewijzen, is in Figuur 6 de aanleg van tand *b* en tand 3 in een jonger ontwikkelingsstadium weergegeven. Deze figuur is een reproductie van Figuur 34 van Wilson en Hill. Over de exostichale natuur van tand 3 bij Perameles kan dan ook m. i. geen twijfel bestaan. Dat op dit feit zoozeer de nadruk gelegd wordt, vindt zijn oorzaak daarin, dat terwijl tand

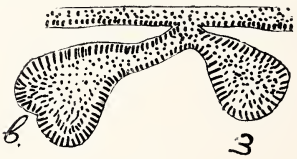


Fig. 6.

a en *b* tot eerste en tweede incisivus zich verder zullen ontwikkelen, uit tand 3 de derde incisivus ontstaat. En uit het bovenstaande volgt dus dat bij Perameles de functioneerende snijtanden niet alle

uit één tandreeks ontstaan, doch deels uit den endostichos (= permanent gebit der monodelphe zoogdieren) deels uit den exotichos (= melkgebit der genoemde zoogdiergroep).

Wat den tandaanleg 6 betreft, hieruit zal de laatste premolaar ontstaan, de eenige tand die, zooals bekend is, in het marsupialiergebit vervangen wordt, en die zich dan ook in elk opzicht als een melktand gedraagt. Hierop kom ik later terug. Er bestaat in de wijze van aanleg en de betrekking van de tandkiem tot de tandlijst, niet het minste verschil tusschen tand 3 en tand 6. Dit wordt erkend zoowel door Wilson en Hill, als door Dependorf, hoewel de laatste, zonder eenigen grond en geheel ten onrechte dit eenvondig als een sekundairen toestand opvat. Deze meening werd den schrijver wel opgedrongen, omdat hij anders noodzakelijk volgens zijn systeem tot de conclusie komen moest, dat tand 3 en 6 tot de zoogenaamde prelacteale tandrij zou behooren, en een volledige ontwikkeling van tanden uit deze reeks, door de voorstanders eener prelacteale tandreeks niet aangenomen mag worden. Wij hebben hier een zeer sprekend voorbeeld voor ons, hoezeer de invoering van het begrip: „prelacteale dentitie" aan de objectiviteit bij de beoordeeling der feiten in den weg staat. Wilson en Hill, door wie, evenals door mij de reeks 1—8 in figuur 2 als de rij van het melkgebit wordt beschouwd, geven dan ook uitdrukkelijk aan dat tand 6, bij zijn eerste optreden uit de bukkaalvlakte der tandlijst ontstaat, en niet terminaal. Eigenaardigerwijze doen zij dit echter niet voor tand 3 en tand 7, hoewel hun figuren zulk een aanleg althans voor tand 3 duidelijk doen zien, zooals uit de hier gereproduceerde figuur 6 blijkt. Zeer opmerkelijk is de beschouwing die Dependorf aan de zoo eigenaardige ligging van tand 3 vastknoopt. „Würde der Kiefer" zegt hij blz. 255, später nicht an Länge zunehmen, so hätten wir im Bereiche der Incisivi von Perameles ebenfalls einen Zahnwechsel zu erwarten, in der Art, wie er wirklich bei den Diprotodontiern in der Prämolarenreihe vor sich geht". Hiermede wordt dus ook indirekt toegegeven dat de aanleg van den zich ontwikkelenden tand 3 ten opzichte van die der tanden *b* en *c*, geheel overeenstemt met de verhonding van een tandkiem van het melkgebit tot die der blijvenden tanden.

Voor de genetische beteekenis van de tanden die het Peramelesgebit samenstellen is het nu van belang er nadrukkelijk op te wijzen, dat de tanden 3 en 6, die zich volledig ontwikkelen, tot dezelfde rij behooren, en volkomen gelijkwaardig zijn aan de rudimentaire tandjes 1, 2, 4, 5 en 8. Over tand 7 wordt straks afzonderlijk gesproken. Wanneer men in aanmerking neemt, dat door de aan-

hangers der KÜKENTHAL'sche theorie deze rudimentaire tandjes als de bewijzen voor de beweerde prelacteale dentitie worden aangevoerd, dan blijkt de beteekenis van het gememoreerde feit. Aanvaardt men KÜKENTHAL's theorie dan moet men de tanden 3 en 6, als tot ontwikkeling komende prelacteale tanden beschouwen. Deze consequentie heeft echter tot nu toe geen der aanhangers dier theorie durven trekken. Het door mij ingenomen standpunt is veel eenvoudiger en natuurlijker, de tanden 1—8 zijn de exostichale tanden (melktanden der monodelphen) en on deze komen de tanden 3 en 6 tot ontwikkeling, en schuiven zich tusschen de elementen der endostichale tanden in, zooals dit bij de reptilienachtige stamvormen ook de overige tanden dezer reeks zouden gedaan hebben.

Het hier ingenomen standpunt leidt in zijn consequenties tot eenigszins verstrekkende gevolgen ten opzichte van de betrekking der incisivi van de Marsupialiers tot die der monodelphe zoogdieren. Wanneer toch de functioneerende incisivi der Marsupialiers uit beide tandrijen afkomstig zijn, dus een hamastische reeks vormen, dan mogen deze niet gehomologiseerd worden met de incisivi van één der beide gebitten van de monodelphia, doch met beide. Met andere woorden de incisivi van een polyprotodonten Marsupialier is homoloog met de incisivi van melkgebit en blijvend gebit te zamen der monodelphia. Door deze gevolgtrekking wordt m. i. een bestaande moeilijkheid in de vergelijking van de incisivi van mono- en didelphe zoogdieren op eenvoudige wijze opgelost. Het grootste aantal incisivi bij de monodelphe zoogdieren is drie, in blijvend of melkgebit dus te zamen zes. Bij de Marsupialiers komen ten hoogste vijf tot ontwikkeling hoewel er zes aangelegd worden. Zoowel in het blijvend als in het melkgebit zouden er dus bij de monodelphen minstens drie moeten verloren gegaan zijn. Doch nog nimmer is hiervan eenig spoor gevonden. En zoo bleef er steeds een niet overbrugd hiaat tusschen beide zoogdiergroepen bestaan. Mijns inziens bestaat dit hiaat niet. Als hoogste aantal worden zooals gezegd bij de Marsupialiers zes incisivi aangelegd. [1]) WOODWARD heeft dit aantal vastgesteld bij Petrogale. Van deze zes ontwikkelen er zich bij Petrogale slechts drie, n.l. de 2, 4 en 6, terwijl de 1^e, 3^e en 5^e rudimentair worden. Het is duidelijk dat men hier te doen heeft met een ontwikkeling uitsluitend van de incisivi van de endostichale rij, terwijl de exostichale zich niet ontwik-

[1]) Het totale aantal rudimentaire en zich ontwikkelende tanden kan in het gebied der incisivi wel eens meer dan zes bedragen, b.v. bij Dasyurus, doch dat is gevolg van een complicatie, die in de volgende mededeeling zal worden verklaard

kelen. De drie rudimentair wordende tanden zijn te homologiseeren met de drie melkincisivi van een monodelph-zoogdier, de drie ontwikkelden met de drie incisivi van het blijvend gebit. Op deze wijze wordt een natuurlijk verband tusschen het aantal snijtanden van beide groepen gelegd. Te dezer plaatse volsta ik met een eenvoudige aanduiding van deze beschouwingswijze, er ter loops nog op wijzende dat dus van de vijf incisivi die b.v. bij Didelphis zich ontwikkelen drie tot de eene, en twee tot de andere reeks zullen behooren. Hier is dus het hamastichisch karakter van het gebit nog zeer sterk uitgesproken.

Er is boven aangetoond dat ook de reeks der incisivi in de onderkaak van Perameles een hamastichische is, de 1e en 2e incisivus zijn endostichaal, de 3e is exostichaal. Voor de bovenkaak gelukt dit bewijs niet zoo gemakkelijk, daar de incisivi in deze kaak meer direkt en elk zelfstandig uit het mondepitheel werden aangelegd. In het geheel komen hier vijf incisivi tot ontwikkeling. Er worden er dus evenveel aangelegd als in de onderkaak, en uit verschijnselen bij oudere exemplaren waargenomen, werd het waarschijnlijk, dat ook deze vijf in twee rijen aangelegd worden Dit nader aan te toonen zou mij echter te uitvoerig doen worden. Dat de vijf incisivi in de bovenkaak, met de vijf in de onderkaak aangelegde overeenkomen, volgt ook nog uit het feit, dat rudimentaire incisivi in de bovenkaak niet voorkomen.

Op het exostichale karakter van tand 6 behoef ik hier niet nader in te gaan. Uit deze tandkiem ontstaat de premolaar die gewisseld wordt. In het gebied van tand 6 en 7 komt nu echter een onregelmatigheid in de samenstelling van het gebit voor. Tot en met tand 6 alterneeren de elementen van beide rijen regelmatig met elkander, en nu zou dus achter den exostichalen tand 6 een endostichale moeten volgen. Deze echter ontbreekt nog in het stadium waaraan Fig. 2 ontleend is. Doch op de plaats, door het kruisje aangegeven, is de vrije rand van de tandlijst reeds eenigszins verdikt, en bij de verdere ontwikkeling zal zich hier de endostichale tand vormen die voorbeschikt is, om den exostichalen tand 6 (de 3de premolaar) te vervangen. Door Wilson en Hill zijn deze stadiën uitvoeriger beschreven. Het is gewenscht op deze plaats er in het bijzonder op te wijzen, dat deze vervangtand op dezelfde wijze uit den vrijen rand der lijst ontstaat, als de tanden *a*, *b*, *c*, enz. want ook deze ontstaan terminaal. De vervangtand is dus isostichisch met de tanden *a*, *b*, enz., de krachtige ontwikkeling van tand zes schijnt echter de oorzaak van zijn lateren aanleg te zijn.

Na tand 6 volgt nu tand 7, en wat dezen betreft wijk ik in

zooverre van WILSON en HILL af, dat volgens mij ook deze tandaanleg, waaruit de eerste kies onstaan zal, tot den exostichos behoort. Is deze meening juist, dan zou hieruit volgen dat bij Perameles dus ook de eerste kies tot het exostichale gebit — dat is het melkgebit der monodelphen — behoort. Er kan reeds dadelijk op gewezen worden dat hetzelfde geldt voor de eerste kies van het bovenkaaksgebit van Perameles.

Het bewijs van de juistheid dezer meening is voor de onderkaak gemakkelijker te leveren dan voor de bovenkaak. Vervolgt men toch den aanleg van de tandkiem van den eersten molaar in de onderkaak, dan is het duidelijk dat deze niet uit den vrijen rand van de tandlijst ontstaat, doch uit de labiale vlakte, in tegenstelling tot den tweeden molaar, die inderdaad als een endostichale tand uit den vrijen rand der tandlijst zich vormt. Doch in de onderkaak is nog een meer afdoend bewijs aan te voeren n.l. het volgende: Vervolgt men den aanleg van M_1 — dat is dus tand 7 — in de onderkaak, dan vindt men dat zeer kort voor den achterrand van dezen aanleg, het vrije einde van de tandlijst een rudimentairen tandaanleg doet ontstaan. Deze aanleg is in figuur 2 met *f* aangeduid,

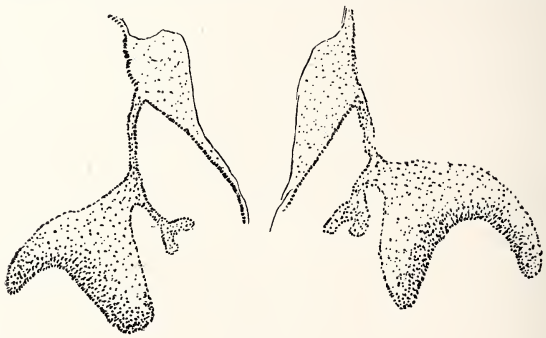


Fig. 7.

en in figuur 7 is deze aanleg in de linker- en rechterzijde van de kaak op doorsnede geschetst. De aanleg van deze rudimentaire kiemen, stelt de exostichale natuur van de eerste kies buiten twijfel. Zouden deze kiemen zich verder ontwikkelen dan zou ook tand 7, evenals dit in werkelijkheid met tand 6 het geval is, uitgestooten worden.

Zooals gezegd behoort in de bovenkaak de eerste kies eveneens tot den exostichos. Hier heb ik echter van den endostichalen bijbe-

hoorenden tand geen spoor aangetroffen. En het bewijs kan hier alleen geleverd worden door eene vergelijking van de topographische betrekking der kiemen van eerste en tweede kies ten opzichte der

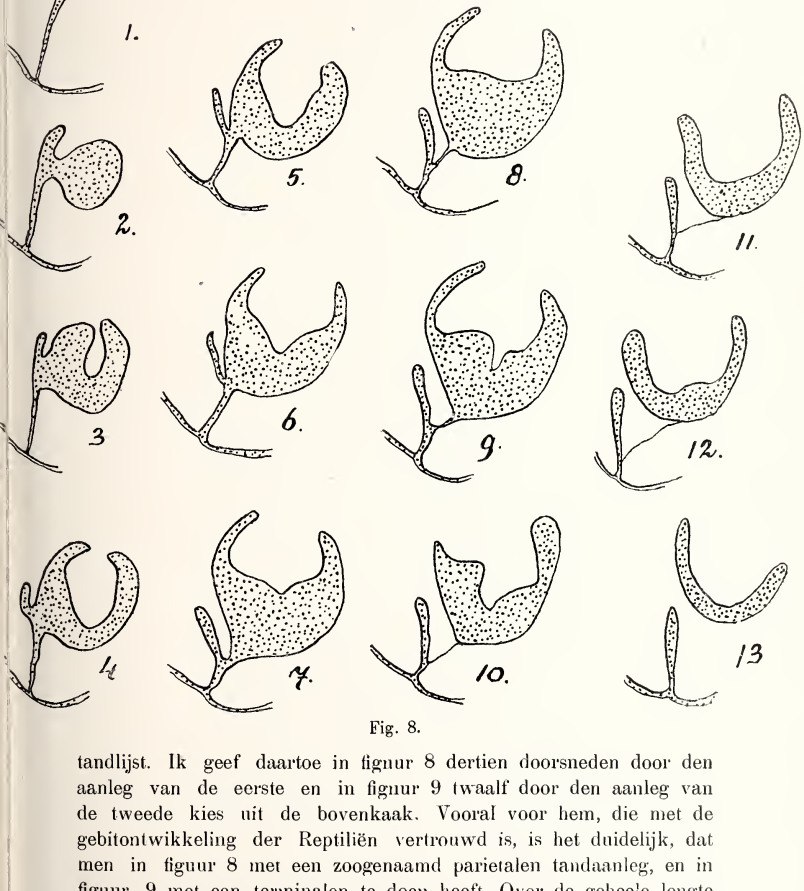


Fig. 8.

tandlijst. Ik geef daartoe in figuur 8 dertien doorsneden door den aanleg van de eerste en in figuur 9 twaalf door den aanleg van de tweede kies uit de bovenkaak. Vooral voor hem, die met de gebitontwikkeling der Reptiliën vertrouwd is, is het duidelijk, dat men in figuur 8 met een zoogenaamd parietalen tandaanleg, en in figuur 9 met een terminalen te doen heeft. Over de geheele lengte toch van den tandaanleg in figuur 8 eindigt de tandlijst met een

vrijen rand, en de plaats waar in de achterhelft van het emailorgaan de verbindingsstreng tusschen dit orgaan en de tandlijst zich aan deze laatste vasthecht, stelt het wel boven twijfel, dat deze aanleg, kort onder het mondepitheel uit de tandlijst ontstaan is. De tandkiem van den tweeden molaar daarentegen, in figuur 9 geschetst, begint als aanzwelling van den bovenrand der tandlijst en behoudt dit karakter over zijn geheelen aanleg. In de coupen 9, 10, 11 en 12

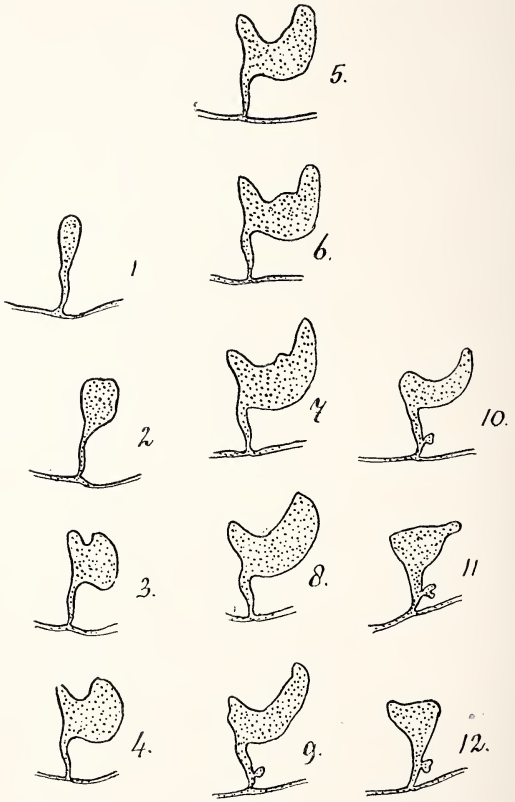


Fig. 9.

is bovendien de tot de exostichale reeks behoorende tand, in figuur 2 als tand 8 aangeduid, te zien. Dit tandje gaat op dezelfde plaats van

de tandlijst uit als de verbindingsstreng met het emailorgaan van de eerste kies in figuur 8.

Met deze korte aanduidingen ten bewijze dat de eerste zoogenaamde kies van Perameles een exostichale (d. i. een melkkies) is, moge hier volstaan worden. Uit het hier medegedeelde wordt het waarschijnlijk, dat de tweede kies van Perameles homoloog is met de eerste kies der monodelphen. Want de eerste kies van Perameles is niet anders dan de vierde melkmolaar, die niet uitgestooten en vervangen wordt, zooals dit met de derde wel het geval is. De eerste en tweede melkmolaar worden wel aangelegd (tand 4 en 5 in het schema van Fig. 2), doch ontwikkelen zich niet.

Met het vorenstaande is m. i. in beginsel afdoende bewezen, dat het marsupialiergebit in zijn samenstelling een essentieel kenmerk met het reptiliengebit gemeen heeft, n.l. de hamastichie. Het gebit van Perameles toch bestaat in hoofdzaak uit endostichale tanden (d. z. zoogenaamde permanente tanden der monodelphia), doch van de exostichale rij functioneeren in de onderkaak de derde incisivus en eerste kies blijvend, de derde melkmolaar tijdelijk met deze endostichale tanden. In de bovenkaak met haar vijf incisivi, komt het hamastichisch karakter nog duidelijker uit, daar van deze vijf snijtanden drie tot de exostichale rij behooren, en twee tot de endostichale.

Het is merkwaardig, dat in de litteratuur reeds meerdere uitingen voorkomen, in den vorm van mogelijkheden of vermoedens voorgedragen, die geheel in het raam der hier kortelijk ontwikkelde theorie van het marsupialiergebit passen. Hadden de onderzoekers niet steeds onder den invloed gestaan van de meening, dat het diphyodontisme der zoogdieren en het polyphyodontisme der reptilien identische, slechts quantitatief verschillende verschijnselen waren, dan zou zeker een m. i. juister opvatting van het Marsupialiergebit zich reeds vroeger baan gebroken hebben. Doch in deze onjuiste premisse worteleen de begrippen prelacteale en postpermanente dentitie, en deze zijn het, die den weg voor een goed begrijpen van het Marsupialiergebit versperden. Zoo zegt Röse b.v. in zijn onderzoek over de tandontwikkeling der buideldieren: Es scheint mir sehr wahrscheinlich dasz auch bei Phalangista nicht allein der letzte Prämolar, sondern auch der dritte Incisivus des Oberkiefers aus der zweiten Zahnreihe entsteht". Deze uitspraak van Röse is de uiting van een gelijken gedachtengang als die van Dependorf, hiervoor geciteerd, die eveneens, nu voor Perameles de mogelijkheid uitspreekt, dat de incisivi uit beide tandrijen ontstaan[1]). De beteekenis van dit feit voor de homo-

[1]) Merkwaardig is, in verband hiermede, de opmerking van Bensley, dat bij

logiseering der incisivi van Marsupialiers en monodelphe zoogdieren is hiervoor uiteengezet.

Een zeer merkwaardige beschouwing voor de wijze waarop bij de monodelphia de vier melkmolaren en hun vervangtanden, de vier premolaren, ontstaan zijn, vindt men in WOODWARD's: „Development of the Teeth of the Macropodidae". (Proc. Zool. Soc. 1893). De schrijver wijst er op dat bij Amphilestes „there are 12 or 13 cheek-teeth present, and no evidence of the presence of two sets of teeth. May not the five posterior ones", gaat de schrijver voort, „represent the five molars (Bettongia) while the first 8 might be supposed to give rise to the 8 premolars, (4 milk and 4 permanent) and by the retardation of each alternate one the condition in the Placentalia might be brought about, the 2nd, 4th, 6th and 8th being retarded and displaced to form a second or replacing set, while the 1st, 3d, 5th and 7th develop early and are replaced by the former" (l. c. blz. 470). Hier wordt dus de tandwisseling teruggevoerd tot een mogelijk in twee rijen schuiven van een grooter aantal tanden bij de primitiefste zoogdieren.

Had WOODWARD geweten, dat de tweerijigheid een principieel kenmerk is van het gebit der Reptilien en zeker ook van de stamvormen der buideldieren, dan had hij het verband tusschen het gebit van Amphilestes en der buideldieren met vier premolaren, in omgekeerde richting en dan m. i. juist aangegeven. Het komt mij voor dat bij Amphilestes de hamastichie nog volledig tot uiting komt, dat wil zeggen de vier tanden der endostichale rij schuiven zich nog, als bij de reptilien, tusschen de vier tanden der exostichale in. Bij de thans levende buideldieren is deze hamastichie voor het grootste gedeelte verloren gegaan, door het rudimentair worden van een aantal der exostichale tanden, bij de placentaliers is het geheel verloren gegaan, juist tengevolge van de volledige ontwikkeling van de exostichale tanden, waardoor de endostichale in hun ontwikkeling werden tegengehouden, en de grondslag gelegd werd van een tandwisselingsproces, waarbij de exostichale tanden werden vervangen door de endostichale.

Een proces dus, dat in zijn wezen geheel afwijkt van dat bij de Reptilien. Doch voor een juist inzicht in deze verhoudingen was de kennis van het structuurbeginsel der distichie van het gebit der Reptilien een vereischte. En in deze mededeeling is in beginsel aangetoond dat, waar deze distichie bij de Reptilien tot een hamastichisch gebouwd gebit voert, bij de monodelphe zoogdieren tot een choristichisch, de buideldieren een overgangstoestand tusschen beide

Didelphys de snijtanden der onderkaak niet in een enkele rij staan, de tweede staat meer naar binnen tusschen den eersten en derden in. (On the evolution of the Australian Marsupialia. Transact. Linn. Soc. Londen, Vol. IX. p. 187).

vormen, daar hun gebit nog gedeeltelijk hamastichisch is, terwijl bij vele vormen één element als op de wijze der monodelphe zoogdieren gewisseld wordt, zoodat ook het verschijnsel der chorisstichie hier reeds in beginsel aanwezig is. Er zij echter uitdrukkelijk op gewezen, dat de vraag in hoeverre het gebit der buideldieren nog hamastichisch is, voor elken vorm afzonderlijk zal moeten worden vastgesteld.

Een opvatting, die met het door mij in deze mededeeling ontwikkeld beginsel geheel in overeenstemming is, is voorts reeds door Winge gehuldigd, met betrekking tot het groote aantal kiezen van Myrmecobius. Deze schrijver toch is van meening dat dit groote aantal moet worden verklaard doordat melktanden niet uitgestooten werden. Ook voor dezen schrijver bestaat dus althans het gebit van Myrmecobius uit een menging van melktanden — exostichale tanden in mijn nomenclatuur — en „blijvende", dat zijn endostichale tanden. Ook volgens Winge is dus het gebit van den genoemden Marsupialier hamastichisch.

Ten slotte moge in dit verband nog even gewezen worden op de uitkomsten van Leche's onderzoek betreffende het gebit van Erinaceus, dat uit een menging van elementen uit het zoogenaamde melkgebit en van het blijvend gebit samengesteld is. Of deze hamastichie een secundair verworvene is, of wel de direkte voortzetting van den phylogenetisch oorspronkelijken toestand, moge hierbij in 't midden gelaten worden. Merkwaardig is echter dit verschijnsel, bij een vorm die zoo primitief gebleven is als Erinaceus, zeker wel. Dat overigens hamastichie, zij het in beperkte mate, ook bij andere monodelphe zoogdieren weder kan optreden, blijkt uit het gebit van de katarrhine Primaten, waarin de eerste kies een permanent geworden element van het melkgebit is.

Keer ik nu nog eenmaal terug tot ons uitgangspunt, en vergelijk de door mij hier ontwikkelde theorie over de samenstelling van het Marsupialiergebit met de beide bestaande, dan blijkt zij tusschen deze beide in te staan. Waar volgens de oudere onderzoekers het functioneerend gebit der Marsupialiers, aan het blijvend gebit der Monodelphen beantwoordt, volgens de jongere onderzoekers aan het melkgebit, is het mijns inziens opgebouwd uit elementen van beide, zij het ook in zeer onevenredige menging. Het is een anisocrasisch hamastichisch gebit, verradende door zijn hamastichie zijn nadere betrekking tot het gebit der Reptiliën en zeker ook der primitiefste zoogdieren, en door zijn anisocrasie zijn progressief karakter in vergelijking tot dat der Reptiliën.

In deze mededeeling hebben wij getracht aan te toonen dat het

Marsupialiergebit in zijn ontwikkeling en samenstelling nog verwantschap tot dat der reptiliën vertoont, in een volgende mededeeling zal worden aangetoond, dat ook in de ontwikkeling en bouw van den tand van het Marsupialiergebit nog punten van overeenstemming met de reptiliëntanden bestaan.

Anatomie. — De Heer Bolk biedt eene mededeeling aan van den Heer Dr. J. A. J. Barge: *„Over de metamerologische beteekenis der cranio-vertebraalgrens"*.

(Mede aangeboden door den Heer Boeke).

In de zoo uitermate omvangrijke literatuur aangaande de ontwikkelingsgeschiedenis van wervelkolom en schedel vragen voornamelijk twee problemen telkens de aandacht: de zoogenaamde hergeleding van de wervelkolom („Neugliederung der Wirbelsäule") en de metamerie van den schedel.

Beide vraagstukken zijn uitvoerig bestudeerd en de bibliographie van beide kan wijzen op klassieke verhandelingen uit de beste dagen der morphologie. Des te merkwaardiger moet het genoemd worden, dat de twee grondgedachten, die den talloozen onderzoekers op dit gebied tot leiddraad strekten en in dezen tijd althans in beginsel vrijwel algemeen gehuldigd worden, steeds afzonderlijk werden behandeld en nog nimmer in hunne wederzijdsche betrekking zijn vervolgd.

Het is vooral hierop, dat ik in deze mededeeling de aandacht wil vestigen, om zoodoende tevens aan te toonen, hoe daardoor de beteekenis van belangrijke, goed waargenomen feiten onopgemerkt is gebleven.

Sinds door Goethe en Oken in de „Werveltheorie van den schedel" voor het eerst de gedachte werd uitgesproken, dat de schedelbeenderen, althans die der zoogdieren, zich tot een aantal segmenten lieten groepeeren, die eenige overeenkomst met wervels vertoonen, heeft de leer aangaande de metamerie van den schedel een lange ontwikkelingsgeschiedenis doorgemaakt. Deze historische ontwikkeling hier te beschrijven is reeds daarom overbodig, wijl de meeste handboeken van de evolutie dezer gedachte een overzicht geven, uitvoeriger dan in het bestek dezer korte mededeeling gewenscht lijkt.

Het moge voldoende zijn er op te wijzen, dat de vraag, die men zich bij het onderzoek in deze quaestie stelde, telkens een andere geweest is, en de phasen van de ontwikkeling dezer gedachte wel-

licht het best gekarakteriseerd worden door de volgende formuleeringen van het vraagstuk.

1°. Zijn er gegevens, waaruit blijkt, dat de schedel is opgebouwd uit een aantal met wervels overeenkomende segmenten?

2°. Ontstaat de schedel, of althans een deel ervan bij zijne embryonale ontwikkeling op gelijksoortige wijze en uit gelijkwaardig materiaal als de wervelkolom?

3°. Zijn er aanwijzingen, die het waarschijnlijk maken, dat althans een deel van den schedel in een vroegere periode der phylogenetische ontwikkeling gesegmenteerd is geweest?

In dezen laatsten vorm is het probleem nog steeds aan de orde, al zijn de argumenten, die thans tot het bevestigend antwoord op deze vraag worden aangevoerd, van geheel ander karakter, als die, welke GEGENBAUER, die het voor het eerst aldus formuleerde, ervoor ontwikkelde. De stand van het vraagstuk is nu eigenlijk zóó, dat een positief antwoord door geen der onderzoekers meer wordt bestreden en er slechts overeenstemming ontbreekt, waar het geldt vast te stellen, hoe groot het deel van den schedel is, waarover de genoemde segmenteering zich uitstrekt.

In aansluiting aan de veel vroegere ontogenetische onderzoekingen van RATHKE onderscheidde GEGENBAUR aan den schedel 2 gedeelten, een voorste niet gesegmenteerd en een achterste gesegmenteerd gedeelte. Beide deelen worden als het vertebrale en het praevertebrale deel onderscheiden.

Volgens GEGENBAUR, die zijn theorie opbouwde uit de verschijnselen bij den Selachierschedel, zou het vertebrale deel verreweg het grootste deel van den schedel vormen; alleen het uittredingsgebied van den N. opticus en den N. olfactorius zouden tot het praevertebrale gebied behooren. Het vertebrale deel, ontstaan door vergroeiing van ongeveer 9 schedelwervels, zou primair zijn en eerst na concrescentie van deze elementen zou door uitgroeiing in voorwaartsche richting van het aldus ontstane kraakbeenstuk, onder aanpassing aan de neusgroeve en het gezichtsorgaan, het praevertebrale deel zijn ontstaan.

Een primitief, van het overige gesegmenteerde deel van het skelet principieel te onderscheiden deel van den schedel, dat als eigenlijk primordiaal cranium tegenover de wervelkolom zou moeten worden gehandhaafd vinden wij bij GEGENBAUR niet. Het vertebratenlichaam bestond uit een aantal gelijkwaardige segmenten. Het voorste deel daarvan is saamgegroeid tot formatie van den schedel, het achterste deel vormt de wervelkolom. Secundair, door uitgroeiing, is aan het gesegmenteerde schedeldeel nog een ongesegmenteerd deel toegevoegd.

Stöhr voegde hieraan de gedachte toe, dat het aantal segmenten, voor den opbouw des schedels gebruikt, niet constant is en in de reeks der vertebraten steeds toeneemt. De craniovertebraalgrens verschuift dus hoe langer hoe meer in caudale richting. Andere onderzoekers konden de juistheid van deze opvatting bevestigen. Met name aan Sagemehl gelukte het aan te toonen, dat het cranium van hooger ontwikkelde visschen en van Amnioten in caudale richting met 3 wervels is vergroot. Dit cranium zou dus zijn het Selachiercranium, vermeerderd met 3 wervels. Aangaande het ontstaan van het Selachiercranium is Sagemehl van dezelfde meening als Gegenbaur. Het zou n.l. zijn ontstaan uit metameren. Van veel belang is het echter hierbij op te merken, dat volgens Sagemehl deze metameren nog niet het karakter van wervels hadden en dat derhalve het versmeltingsproces van deze metameren tot het Selachiercranium niet gelijkwaardig is aan de toevoeging van de 3 wervels aan het Selachiercranium, die wij bij de hoogere visschen en bij de Amnioten waarnemen.

Het Selachiercranium noemt Sagemehl protometameer; den door toevoeging van wervels vergrooten schedel auximetameer.

Door van Wijhe werd aangetoond, dat bij Selachiers aan het dorsale kopmesoderm 9 segmenten (oerwervels, somiten) te onderscheiden zijn, die volkomen overeenstemmen en gelijkwaardig zijn met die van het rompgebied. Hierdoor werd de opvatting van Gegenbaur, dat de kop niet anders zou zijn dan een omgevormd rompgedeelte, zeer zeker gesteund. Toch waren deze vondsten van van Wijhe niet van zoo groote beteekenis voor het skelet, aangezien wel door hem kon worden aangetoond, dat uit de oerwervels sklerotomen ontstonden, doch uit zijn onderzoekingen tevens bleek, dat deze segmentatie van den allereersten skeletaanleg terstond weder werd onderdrukt.

Van groot belang voor het vraagstuk van de schedelmetamerie zijn de onderzoekingen van Froriep.

Ook Froriep onderscheidt aan den schedel 2 deelen, één destijds gesegmenteerd gedeelte en één ongesegmenteerd deel. Hierin stemt hij dus overeen met Gegenbaur. Niet echter aangaande de ligging van de grens tusschen beide gebieden. Volgens Gegenbaur zou deze grens ver naar voren gelegen zijn en het ongesegmenteerde deel alleen betreffen het secundair in de omgeving van reukgroeve en gezichtsorgaan ontstane schedeldeel. Froriep echter neemt als grens tusschen beide gebieden aan de uittreding van den N. vagus. Het vroeger gesegmenteerde deel van den schedel is dus volgens Froriep slechts zeer klein en betreft alleen de occipitaalstreek. Froriep toonde nu aan, dat bij het rund en bij de kip dit occipitale

deel zich ontogenetisch gedraagt, als het voorste deel van de wervelkolom en dienovereenkomstig ook den aanleg vertoont van oerwervels, wervelbogen en zenuwen, terwijl in het vóór den N. vagus gelegen gebied niets waarneembaar is, wat met de segmentatie in het spinale rompgebied zou zijn te vergelijken. In overeenstemming hiermede onderscheidt Froriep aan den schedel een spinaal en een praespinaal gedeelte.

Van beteekenis is bovendien hetgeen Froriep kon aantoonen aan den N. hypoglossus. Hij vond n.l. aan deze steeds als zuiver motorisch opgevatte hersenzenuw spinaalgangliën en daarmede lag de opvatting voor de hand, dat deze zenuw niet anders zou zijn dan het complex van de zenuwen, die tot het spinale schedelgebied behooren.

Deze opvatting van Froriep aangaande het spinale karakter van het occipitaalgebied van den schedel vindt eigenlijk geen tegenspraak meer. Van alle kanten zijn bevestigingen van zijn bevindingen, ook voor andere dierklassen gekomen. Overal heeft men kunnen aantoonen, dat embryonaal het occipitale schedeldeel groote overeeneenkomst met de wervelkolom vertoont. Dat gedeelte van het vraagstuk aangaande de metamerie van den schedel is dan ook eigenlijk geen vraagstuk meer. Hoogstens komt nog ter sprake het aantal metameren, dat in het spinale deel te onderscheiden is. Rest nog de vraag naar het ontstaan en de eventueele segmentatie van het gedeelte vóór den N. vagus. Hierover zijn de meeningen nog verdeeld. Voor ons heeft het op dit oogenblik geen belang.

Wat ons interesseert is, dat het meest caudale deel van den schedel, het occipitale deel derhalve, duidelijk van een vroegere segmentatie, welke geheel aan die van het gebied van de wervelkolom gelijk is, blijk geeft. Van belang is het, hier er reeds den nadruk op te leggen, dat de bovengenoemde segmentatie er eene is van metameren of oerwervels met myotoom en sclerotoom, niet een segmentatie in wervels.

Het tweede in den aanvang genoemde vraagstuk is de zoogenaamde hergeleding van de wervelkolom („Neugliedering der Wirbelsäule"). De kern van dit probleem betreft de vraag, of de intervertebraalgrenzen bij het volwassen individu dezelfde zijn als de grenzen, welke men embryonaal tusschen de oerwervels vindt. Anders geformuleerd, of de intersegmentaalgrenzen en de intervertebraalgrenzen dezelfde zijn en de kraakbeenige en beenige wervel ontstaan uit het sclerotoom van één oerwervel (metameer).

Reeds door Remak is hierop een ontkennend antwoord gegeven. Van Baer nam nog aan, dat de embryonale oerwervels overeen-

kwamen met de blijvende latere wervels. Remak toonde aan, dat uit de oerwervels de intervertebrale musculatuur ontstond en tevens het blasteem, de grondmassa, waaruit de blijvende wervels ontstaan. Volgens hem ontstaat de blijvende wervel aldus: De uit de oerwervels ontstane primitieve wervellichamen (sclerotomen noemt men ze thans) vergroeien met elkander, en tegelijkertijd ontstaan er nieuwe grenzen voor de secundaire (blijvende) wervellichamen midden tusschen de oorspronkelijke grenzen. Een secundair (blijvend) wervellichaam bestaat dus uit de met elkaar vergroeide caudale en craniale helften van twee aan elkaar grenzende primitieve wervellichamen. Volgens Remak was er in de ontwikkeling van de wervelkolom een oogenblik, waarop het blasteem, waaruit de wervels zullen ontstaan geheel ongesegmenteerd is. Geruimen tijd is Remak's leer van de „hergeleding der wervelkolom" van vele zijden niet erkend. Onderzoekingen uit later tijd echter hebben hem recht doen wedervaren. Voornamelijk de onderzoekingen van v. Ebner hebben hier den doorslag gegeven en wel de ontdekking van de zoogenaamde intervertebraalspleet.

Op frontale doorsnede door een embryo (c. f. fig. 1) ziet men

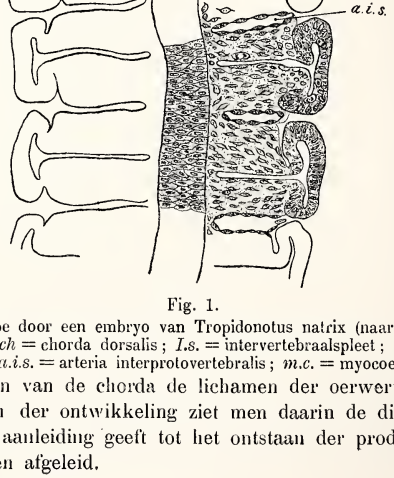


Fig. 1.
Frontaalcoupe door een embryo van Tropidonotus natrix (naar v Ebner).
ch = chorda dorsalis; *I.s.* = intervertebraalspleet;
a.i.s. = arteria interprotovertebralis; *m.c.* = myocoel.

ter weerszijden van de chorda de lichamen der oerwervels. Op een zeker stadium der ontwikkeling ziet men daarin de differentieering optreden, die aanleiding geeft tot het ontstaan der producten, welke daaruit worden afgeleid.

De oerwervel, waarbinnen de oerwervelholte gelegen is, vertoont een mediale en een laterale lamel. De laterale is de cutislamel, waaruit de lederhuid met adnexa ontstaat; de mediale is de spierlamel, waaruit zich de musculatuur ontwikkelt. Bovendien echter ontstaat uit deze mediale oersegmentlamel ook nog het blasteem (mesenchym) waaruit zich het skelet zal vormen en bij de Amnioten wordt een vrij aanzienlijk deel hiervan verbruikt. Dit mesenchym hoopt zich op tusschen de chorda en de mediale oerwervellamel, zoodat de oerwervels lateraalwaarts van de chorda gedrongen worden. De grenzen van de verschillende oersegmenten worden duidelijk aangegeven door het dwarsche verloop der intersegmentaal- of interprotovertebraalvaten.

Welke is nu de ontdekking van v. Ebner?

Deze, dat van uit het lumen van den oerwervel (de oerwervelholte dus) een nauwe spleet verloopt in mediale richting tot vlak bij de chorda. Deze spleet, door v. Ebner intervertebraalspleet genoemd, deelt elk segment in een goed af te grenzen voorste en achterste (craniale en caudale) helft. Bij Tropidonotus natrix (waaraan v. Ebner zijn eerste onderzoekingen verrichtte) is deze spleet het duidelijkst ter hoogte van de spinaalganglien. Meer dorsaalwaarts verdwijnt zij, ventraalwaarts is zij tot in het gebied van de chorda goed te vervolgen. Zooals gezegd, werd deze spleet voor het eerst door v. Ebner waargenomen bij Tropidonotus natrix en later door denzelfden ook aangetoond bij kippen, muizen en vleermuizen. Spoedig werd deze ontdekking door andere onderzoekers bevestigd voor andere dieren en ook voor den mensch. Het bestaan der spleet wordt dan ook niet meer betwist. v. Ebner kon ook reeds aantoonen, dat de intervertebraalspleten zuiver overeenstemden met de grenzen der latere blijvende wervellichamen. Volgens hem verdwijnen ze ten slotte in de dichte weefselmassa, waarin later secundair de gewrichtsholten tusschen de wervels optreden.

De blijvende wervels ontstaan nu elk in het gebied, dat begrensd wordt tusschen 2 intervertebraalspleten. Elke wervel behoort derhalve bij twee segmenten en is opgebouwd uit de caudale helft van een willekeurig segment en de craniale helft van het daarop volgende. Dit stemt dus volkomen overeen met de boven aangehaalde bewering van Remak, met dit verschil evenwel, dat de intervertebraalspleten, die de grenzen der blijvende wervellichamen aangeven, reeds waarneembaar zijn als de segmentgrenzen nog niet zijn verdwenen, zoodat het ongesegmenteerde blasteem, dat volgens Remak een tijdlang bestaan zou, in werkelijkheid niet voorkomt.

Het is na deze uiteenzetting duidelijk, wat onder hergeleding van

de wervelkolom moet worden verstaan. De segmentatie, die door de blijvende wervels tot uitdrukking komt is niet dezelfde, als die, welke door de oerwervels gegeven wordt; er heeft een nieuwe en andere geleding plaats gevonden.

Hoe gedragen zich nu de vergroeide caudale en craniale segmenthelft bij den opbouw van den wervel? Dit is afhankelijk van den betreffenden diervorm. Bij sommige dieren zien wij, dat beide helften, de oorspronkelijk caudale en de oorspronkelijk craniale helft een gelijk aandeel hebben in den opbouw van den wervel. Bij de meeste hoogere Amnioten en ook bij den mensch echter zien we, dat althans voor wat betreft den wervelboog, de caudale segmenthelft gaat overwegen, terwijl de craniale, mede doordat daarin steeds de spinaalzenuw en het daarbij behoorend spinaalganglion ligt, meer op den achtergrond treedt. Het is niet mijn bedoeling hier op het aandeel, dat beide segmenthelften in den opbouw van den wervel hebben, nader in te gaan. De opgaven der verschillende onderzoekers dienaangaande loopen uiteen, wat ten deele te wijten is aan de zeer zeker groote moeilijkheden van het onderzoek, ten deele aan het reeds boven gereleveerde feit, dat de verhoudingen bij de verschillende diervormen in deze niet gelijk zijn. Alleen wil ik er den nadruk op leggen, dat hoe ook de segmenthelften zich in bepaalde gevallen bij den opbouw van den wervel gedragen kunnen, zij van nature beide een volwaardige potentie bezitten en wel in die mate, dat uit elk der beide helften onder bepaalde omstandigheden een volledige wervel kan ontstaan. Het bewijs hiervoor zijn de zoogenaamde embolomere of rhachitome wervels, die zeer veelvuldig bij Anamnia voorkomen, doch ook bij Amnioten gevonden worden, zooals het eerst door Goette werd aangetoond bij Lacerta viridis, later door Männer bij Anguis en door Schauinsland bij Sphenodon, Castor fiber en Cetaceën.

Na deze zeer korte uiteenzetting van het essentieele in de metamerie van den schedel en de hergeleding der wervelkolom zullen we nagaan, tot welke consequentie deze beide leerstellingen leiden in de ontogenie van het cranio-vertebraal gebied.

Indien de leer van de metamerie van den schedel volgens Froriep en de latere onderzoekers juist is, en er bestaat vooralsnog geen reden hieraan te twijfelen, dan moeten we ons het gebied van het spinale deel van den schedel (het praespinale kan hier als vallend buiten het cranio-vertebraalgebied buiten beschouwing blijven) en van de wervelkolom in een zeer jong stadium van embryonale ontwikkeling voorstellen, gelijk ook in de werkelijkheid inderdaad

het geval is, als een ononderbroken reeks anatomisch (niet morphologisch) gelijkwaardige sclerome ren zooals in Fig 2 schematisch is weergegeven.

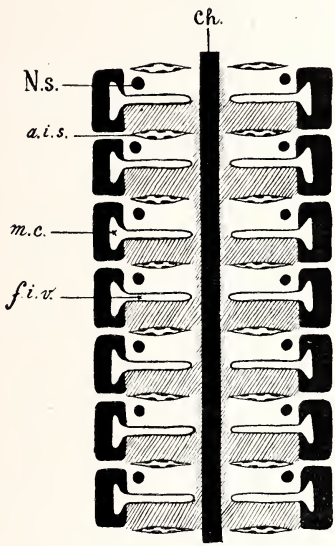


Fig. 2.

ch. = chorda dorsalis ; *n.s.* = nervus spinalis ; *a.i.s.* = arteria interprotovertebralis ; *m.c.* = myocoel ; *f.i.v.* = intervertebraalspleet.

Axiaal verloopt door deze sclerome ren, waarvan de craniale en caudale begrenzing wordt aangeduid door de arteriae intersegmentales (*a.i.s.* interprotovertebrales), de chorda (*ch.*). Lateraal van de sclerome ren ziet men het bij het desbetreffend segment behoorend myotoom met daarin de myotoomholte (myocoel *m.c.*) die zich in de intervertebraalspleet (*f.i.v.*) van v. Ebner mediaalwaarts tot dicht bij de chorda voortzet. Door deze intervertebraalspleet wordt het sclerome er, zooals boven beschreven werd, in twee helften verdeeld, een craniale helft en een caudale helft. In de craniale helft zien wij den N. spinalis (*n.s.*), de caudale helft is overeenkomstig het feit, dat ze in den regel aanzienlijk sterker getingeerd is, gearceerd afgebeeld. Ergens in deze reeks van sclerome ren, die dus het spinale deel van den schedel en het onmiddellijk daaraan grenzende deel

van de wervelkolom omvat, zal nu op eenig tijdstip der ontwikkeling de cranio-vertebraalgrens zich manifesteeren.

Wat ons bij het optreden van deze grens interesseert is niet de vraag, wáár zij zich zal voordoen, in dien zin, alsof het ons belang inboezemde, hoeveel sclerometen zich bij de schedel zullen aansluiten. Dit vraagstuk blijft hier volkomen buiten beschouwing. Hetgeen wij van de grens willen weten is, of zij samenvalt met de grens tusschen de sclerometen of met de intervertebraalspleet van v. Ebner. Ofschoon bij mijn weten de vraag als zoodanig nimmer is gesteld, is zij toch met zekerheid uit de literatuur te beantwoorden. Steeds toch vond men [1]) (c. f. de bekende onderzoekingen van Froriep, Weiss, Gaupp, Bardeen e. a.) en eigen onderzoekingen aan schaapsembryonen bevestigen dit in allen deele, dat de craniovertebraalgrens samenvalt met een segment- of sclerometeergrens en dat het meest caudale deel van den schedel steeds gevormd wordt door een caudale segmenthelft. Dit is het gemakkelijkst vast te stellen door de zenuwen in het oog te houden. De zenuw verloopende in de craniale helft van het sclerometer, waarvan de caudale helft het meest caudale deel van den schedel vormt, vormt met de 2 zenuwen van de 2 craniaalwaarts daarvan liggende sclerometen de wortels van den N. hypoglossus; de zenuw in de craniale helft van het in caudale richting daarop volgend segment is de vrije buiten den schedel verloopende 1e Cervicaalzenuw (*c. f* Fig. 3). De caudale helft van het laatste bij den schedel behoorende segment is steeds krachtig ontwikkeld en door zijn intensieve kleuring scherp af te grenzen van de zwak getingeerde craniale helft van het in caudale richting daarop volgende en tot het gebied van de wervelkolom behoorende segment, in welke craniale helft steeds de 1e cervicaalzenuw wordt aangetroffen.

Houdt men nu het door waarneming vastgestelde feit, dat de cranio-vertebraalgrens is eene intersegmentaalgrens, goed voor oogen, dan volgt hieruit terstond noodwendig, dat bij het proces van de hergeleding der wervelkolom tusschen den 1en halswervel en het occipitale een segmenthelft overblijft. De toelichting hiertoe geeft Fig. 3. We zien daarin afgebeeld evenals in Fig. 2 een reeks van segmenten, waarin axiaal de chorda verloopt en die lateraalwaarts begrensd worden door de in vergelijking tot Fig. 2 iets verder gedifferentieerde myotomen, waaruit het myocoel verdwenen is. Ook hier is de caudale segmenthelft gearceerd; in de craniale segmenthelft is de spinaalzenuw (*ns*) aangegeven, terwijl de intersegmentaal-

[1]) Deze opgaven hebben alleen betrekking op Amnioten.

vaten (*a.i.s.*) de segmenten begrenzen. De lijn *A.B.* stelt de intersegmentaal gelegen craniovertebraalgrens voor.

In het boven beschreven proces der hergeleding ontstaan nu uit

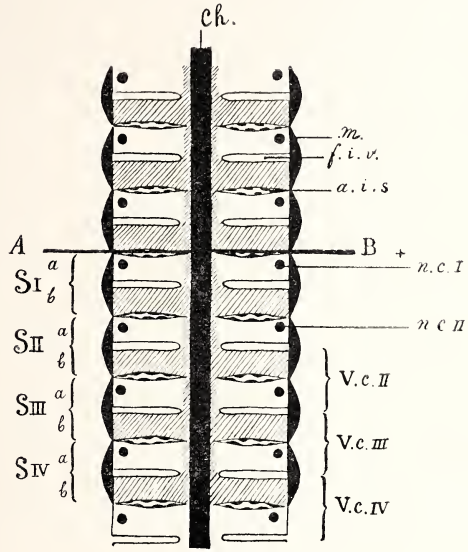


Fig 3.

ch. = chorda dorsalis ; *m.* = myotoom ; *f.i.v* = intervertebraalspleet ; *a.i.s.* = arteria interprotovertebralis ; *A.B.* = cranio-vertebraalgrens ; *n.c. I* = 1e cervicaalzenuw ; *n.c. II* = 2e cervicaalzenuw.

de segmenten de wervels dusdanig, dat de caudale helft van elk segment versmelt met de craniale helft van het in caudale richting daarop volgend segment. Zoo zal bijv. de caudale helft van het vierde segment (*S. IV*) versmelten met de craniale helft van het vijfde segment (*S. V*), de caudale helft van *S. III* met de craniale helft van *S. IV*, de caudale helft van *S. II* met de craniale helft van *S. III*, en de caudale helft van *S. I* met de craniale helft van *S. II*, en op deze wijze zullen resp. de 4e, 3e, 2e en 1e cervicaalwervel ontstaan.

Noemt men de craniale segment helft a, de caudale b, dan kan men in het algemeen zeggen, dat de n^{de} wervel ontstaat door versmelting van $Sn \,.\, b$ met $S(n+1)\,a$; de n^{de} wervel heeft dus tot

metamere formule $Sn \,.\, b + S\,(n+1)\,a$. Van het 1e segment blijft nu de craniale helft $S \,.\, Ia$, over, immers van de caudale helft van het craniaalwaarts daarvan gelegen segment blijft het door de cranio-vertebraalgrens gescheiden.

De gevolgtrekking uit dit betoog, dat van geen andere praemissen is uitgegaan dan van de wet der hergeleding van de wervelkolom en van het feit, dat de cranio-vertebraalgrens eene intersegmentale is, moet dus luiden, dat zich tusschen den schedel en de wervelkolom een vrije segmenthelft bevindt, die zeer zeker een osteogenetische, misschien zelfs een hemispondylogenetische potentie bezit.

Het is nu de vraag, of deze potentie ook geactiveerd wordt en zoo ja, tot welke verschijnselen deze activeering dan aanleiding geeft. Ofschoon het niet de bedoeling van deze mededeeling is, de hier opgeworpen vraag volledig te beantwoorden, zoo wil ik toch reeds vastleggen in welke richting het antwoord m.i. moet worden gezocht, en er op wijzen, dat in het cranio-vertebraalgebied zich een reeks verschijnselen voordoet, wier morphologische beteekenis nog steeds verre van eensluidend is gedefinieerd. In het bijzonder heb ik hier het oog op de variaties van den atlas in het gebied van den sulcus pro arteria vertebrali, op de verschillende verschijnselen, waarop feitelijk de Pro-atlashypothese van Albrecht steunt, op de concrescentia atlanto-occipitalis en de manifestatie van den occipitaalwervel.

Ik geloof, dat al deze verschijnselen onder één gezichtspunt, de aanwezigheid n.l. van de bovengenoemde segmenthelft *Ia* kunnen worden gebracht.

De nadere uitwerking hiervan vormt het onderwerp van een volgende mededeeling.

Physiologie. — De Heer Wertheim Salomonson biedt eene mededeeling aan van den Heer Dr. S. de Boer: „*Over het hartritme. 4de Mededeeling. Hartalternantie*".

(Mede aangeboden door den Heer Van Rijnberk).

Door physiologen en klinici is herhaaldelijk een alterneerende werkzaamheid van het centraalorgaan van den bloedsomloop gevonden. Ook door het experiment werd dit verschijnsel op verschillende wijzen te voorschijn gebracht. Zoo kon Hoffmann (1) zijn stilstaande kikkerhartpraeparaten tijdelijk alterneerend sterkere en zwakkere pulsaties laten maken door van langzame prikkelfrequentie in een snellere over te gaan. Rümke (2) bracht kikkerharten tot

alternans door ze te vergiftigen met antiarine. Muskens (3) verkreeg hartalternans door kikkerharten te vergiftigen met digitalisdyalysaat. Ook door andere giften als aconitine en glyoxylzuur ontstaat een alterneerende hartwerkzaamheid. Gaskell (4) kon hartalternans bij kikkerharten doen verdwijnen door Vagusprikkeling, terwijl Frédéricq (5) door prikkeling van de accelerantes hartalternans kon te voorschijn roepen bij genarcotiseerde honden. Omtrent de verklaring van dit verschijnsel bestaat weinig zekerheid. Aan den eenen kant schrijven Muskens, Trendelenburg (6) en Hering (7) de alterneerend zwakke hartslagen toe aan asystolie van een gedeelte der kamermusculatuur. Daartegenover staat Wenckebach (8), die ook deze wijze van ontstaan der alterneerende hartwerkzaamheid aanneemt, maar hiernevens een andere ontstaanswijze onderscheidt. Klinische ervaring leerde hem, dat p. alternans, afgezien van het voorkomen bij paroxysmale tachycardieën, bijna uitsluitend gevonden wordt, als de arterieele bloedsdruk verhoogd is (chron. nephritis) en de elasticiteit van den arteriewand is afgenomen. Hij beschouwt hierbij de alternans meer als polsphaenomeen dan als hartphaenomeen. Onder den invloed van kleine onregelmatigheden wisselt alterneerend de kamervulling en de arterieele weerstand, zoodat bij constante contractiliteit van de hartspier het gevolg der systolen alterneerend verschilde.

Mijn experimenten [1]) handelen over uitgesneden kikkerharten; bij de alterneerende werkzaamheid hiervan is dus deze periphere oorzaak uitgesloten. Wanneer men een kikkerhart uitsnijdt en suspendeert, verkrijgt men soms alterneerend hooge en lage krommen. Een voorbeeld hiervan geef ik in fig. 1. (zie p. 84).

Ik zag hierbij gedurende de groote systolen de geheele kamer contraheeren, terwijl de punt gedurende de kleine systolen in rust bleef. Nadat dit gesuspendeerde hartje eenigen tijd alternanskrommen had geschreven, gingen deze krommen ineens in krommen van gelijke hoogte over. In de figuur is deze overgang te zien. Zeer korten tijd bleven deze krommen van gelijke hoogte, om weer over te gaan in alternans. De tweede rij krommen van de figuur is ruim 5 minuten na de eerste opgeschreven. De overgang van de alternans in de krommen van gelijke hoogte komt tot stand, doordat de kleine krommen in hoogte toenemen, terwijl de hoogte der groote krommen afneemt. De hoogte van de normale krommen staat ten slotte in tusschen die van de groote en de kleine van den alternans.

[1]) De proefnemingen werden gedaan op overwinterde exemplaren van rana esculenta in de maanden Februari en Maart 1915. Voorloopige mededeeling verscheen in het Zentralblatt für Physiologie (9).

In tal van waarnemingen vond ik dit bevestigd. Dit is zeer fraai bij fig. 1. te zien. Den overgang van deze normale krommen in den alternans heb ik hier niet waargenomen. Nadat ik de trommel

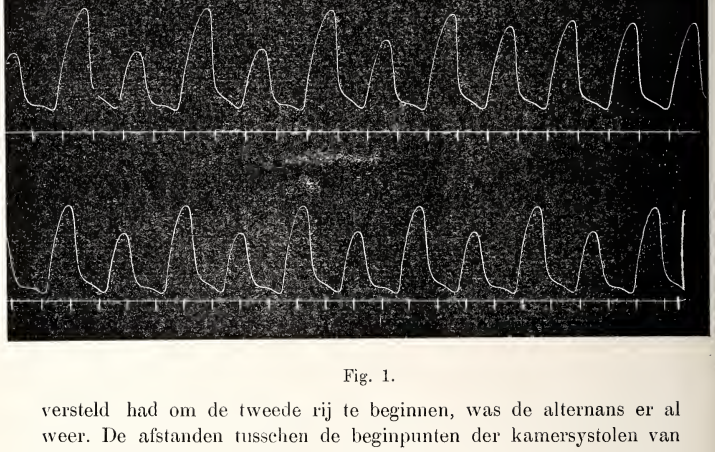


Fig. 1.

versteld had om de tweede rij te beginnen, was de alternans er al weer. De afstanden tusschen de beginpunten der kamersystolen van de alternansrij zijn gelijk, doch doordat de groote systolen breeder zijn, zijn de kamerpauzen van ongelijken duur. De kleine systolen volgen op een kleinere pauze dan de groote. En op de voorafgaande pauze komt het aan. De systolegrootte is in het algemeen afhankelijk van den duur der voorafgaande pauze en van de grootte der systole die aan deze pauze is voorafgegaan. Volgt een systole na een kleine pauze op een groote systole, dan is ze klein en omgekeerd is een systole groot, als de voorafgaande systole klein is en de voorafgaande pauze groot.

Herhaaldelijk zag ik de alternans overgaan in rhythmehalveering. Fig. 2, onderste rij curven, geeft hiervan een voorbeeld. Nadat ik dit hartje gesuspendeerd had, waren de systolen alle even hoog; na korten tijd ging deze rij curven over in alternans. Nadat deze ongeveer één minuut had bestaan, ontstond er rhythmehalveering. In dit gehalveerde rhythme bleef het hart ruim $2^1/_2$ min. kloppen, waarna het gewone rhythme terugkeerde met aanvankelijk even hooge systolen. De hoogte der systolen na dit langzame rhythme neemt geleidelijk af. Het voorafgaande langzame rhythme had de grootere hoogte van de eerste systolen in de hand gewerkt. De

eerste systole van Fig. 2 is de 15de na het gehalveerde stadium. De afname der systolehoogte schrijdt hier nog voort. Vanaf de 6de systole op deze figuur is de alternans duidelijk aanwezig. We zien nu de kleine systole steeds in hoogte afnemen tot het rhythme weer halveert. De verklaring hiervan hoop ik aan het slot te geven. Naar aanleiding van deze waarneming, die ik ook meermalen deed,

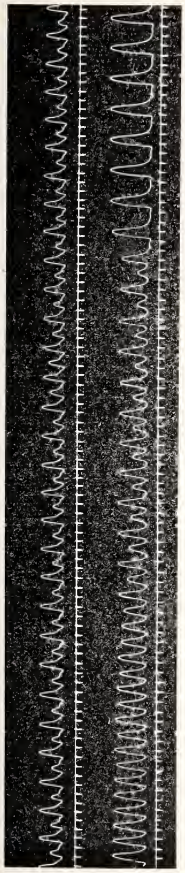


Fig. 2.

Fig. 3.

waaruit bleek, dat alternans optreedt als overgang van het normale rhythme in het gehalveerde en naar aanleiding van de bekende klinische waarneming, dat p. alternans vooral bij paroxysmale tachycardieën voorkomt, heb ik getracht hartalternans bij mijn kikkers op eenvoudige wijze te verwekken. De uitslag beantwoordde geheel aan mijn verwachtingen. Ik suspendeerde op de gewone wijze een uitgesneden kikkerhart en verwarmde dan den sinus venosus door opdruppelen van verwarmde Ringersolutie.

Het was mijn bedoeling de impulsen vanaf den sinus venosus in sneller tempo naar de kamer te doen toekomen, terwijl de temperatuur van de kamer gelijk bleef. Zooals ik verwacht had, ging nu inderdaad de kamer in alternans kloppen. Fig. 3 (bij V sinus venosus verwarmd). Ik kon op deze wijze bijna elk uitgesneden kikkerhart tot alterneerend kloppen brengen. Zoo suspendeerde ik o.a. 28 Maart 10 kikkerharten en vond bij 9 hiervan na verwarming van den sinus venosus alternans, bij het 10de ontstond polygeminie. (Om de 4 à 8 systolen viel hier 1 kamersystole uit). Afkoeling van den sinus venosus was dan weer voldoende om de alternans weer over te zetten in het normale rhythme. (Fig. 4 bij A sin. venosus afgekoeld).

Alternans als overgang tusschen het normale en gehalveerde rhythme kwam ook hierbij herhaaldelijk voor.

Zoo zien we in Fig. 5 bovenste rij bij V, door verwarming van den sinus venosus, alternans verschijnen, die bij A door afkoeling weer verdwijnt. Op de onderste rij komen van een ander hart een paar curven in het gehalveerde rhythme voor tusschen de alternansslagen in (bij V is de sin. venosus ook hier verwarmd, bij A afgekoeld).

Soms verkreeg ik in dit experiment voor korten tijd hartalternans, maar ook dikwijls bleef het hart langen tijd in alternans kloppen. Het maakt den indruk dat de gemiddelde normale systolehoogte tusschen beide van de alternans in ligt, terwijl gedurende de alternans om dit gemiddelde heen geschommeld wordt. Volgens de opvatting, dat de systolegrootte recht evenredig is met den duur der voorafgaande pauzen, komt dit ook goed uit. De duur van de pauze in het normale rhythme is ook het gemiddelde van de lange en korte pauzen gedurende de alternans. Eenmaal in alternans pulseerend blijft het hart als vanzelf om dit gemiddelde schommelen. Elke groote systole wordt gevolgd door een kleinere pauze, zoodat er twee redenen bestaan, waarom elke volgende systole klein zal zijn n.l.

1°. de korte voorafgaande pauze;

2°. het groot zijn der voorafgaande systolen.

En zoo zal omgekeerd elke kleine systole door een groote worden

gevolgd. Dit zal zoo zijn, omdat de voorafgaande systole klein en de voorafgaande pauze groot is. Aldus blijft een eenmaal aanwezige alternans gemakkelijk bestaan.

Het kwam mij nu wenschelijk voor ook met den snaargalvanometer dit hartverschijnsel te bestudeeren. De mededeelingen hierover

Fig. 4.

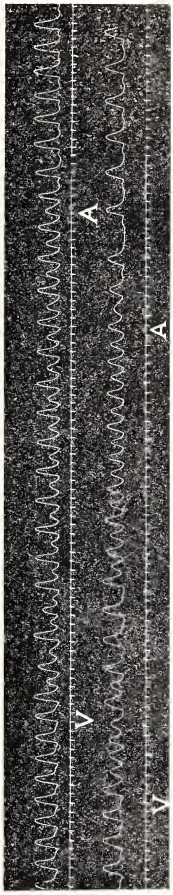


Fig. 5.

zijn zoo tegenstrijdig, dat het me wenschelijk voorkwam, aan het eenvoudig gebouwde eenkamerige kikkerhart de actiestroomen gedurende de alternans te bestudeeren. Veel gemak had ik hierbij van mijn experiment; ik kon nu te allen tijde hartjes op eenvoudige wijze alterneerend doen kloppen. Ik leidde op de gewone wijze af van de punt en de basis of boezem. Van een kikkerhartje, dat uit zich zelf alterneerend klopte, geef ik hier in Fig. 6 de suspensiecurve en het electrogram. (Fig. 6. Tijd in $^1/_5$ sec.) Na de zesde systole koelde ik den sinus venosus af door er een weinig chlooraethyl op te spuiten.

We zien in de curverij de *R* uitslagen even groot blijven. De langzame *T'* uitslagen zijn voor de kleine systolen aanmerkelijk veel grooter dan voor de groote. Het gevolg hiervan is, dat de electrische curven tegenover de mechanische in tegengestelden zin alterneeren.

En dat is zeer verklaarbaar. Van de hartkamer worden de negativiteiten van de basis en van de punt naar het meetapparaat overgebracht. *Deze negativiteiten komen daar met tegengestelde teekens tot uiting.* Voor zoover dus de basis en de puntnegativiteiten samenvallen, worden deze van elkaar gesubtraheerd. *In de mechanische curven echter summeeren de punt- en basisveranderingen.* Hoe grooter de mechanische curve is, hoe meer dus de punt meedoet, des te kleiner wordt de electrische curve. Bij de lage curven is dus in het electrogram de insnijding van bovenaf in de electrogrammen kleiner dan bij de groote curven (door 2 pijltjes in Fig. 6 aangegeven). De diepte van de insnijding wordt bepaald door de mate, waarin de punt met de basis interfereert.

Dat inderdaad gedurende de kleine curven de punt in rust is, kan men vooral duidelijk zien, wanneer het onderscheid in grootte der beide systolen sterk uitgesproken is. De kleine curven van de alternansparen komen dus in de electrogrammen meer als monophasische curven tot uiting, terwijl de groote meer diphasische curven vertegenwoordigen. Voor de kleine curven doet het puntgedeelte dus ook in electrischen zin weinig mee. Volgens die voorstelling is het ook duidelijk, dat de *R* uitslagen van alle curven even groot zijn. De hoogte dezer uitslagen wordt bepaald door de prikkelgeleiding door het basisgedeelte, totdat de prikkel zóóver is voortgeschreden, dat de negativiteit ook aan de puntpool zich begint te uiten. Zoolang dus het basisrayon nog in zijn vollen omvang meeklopt, zoolang zal dus de *R* even hoog blijven. (Als tenminste de voortplantingssnelheid van de prikkeling niet zeer gestoord is; want als de prikkel zich langzamer voortplant, zal de punt later interfereeren met de

basis en de hoogte hierdoor reeds kunnen toenemen.) De invloed van het afkoelen van den sinus venosus op de electrogrammen en de mechanische krommen is hier geheel een gevolg van frequentie-variatie. De duur van den R uitslag wordt door de verbeterde

Fig. 6.

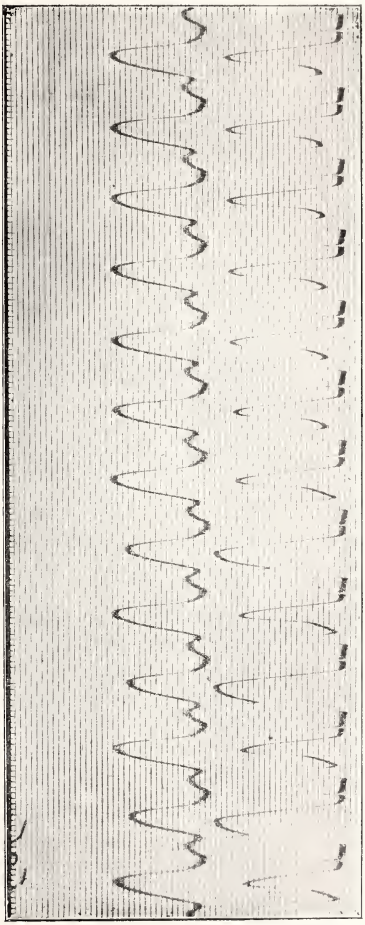


Fig. 7.

prikkelgeleiding kleiner na de langere pauzen, maar evenzoo neemt de duur en hoogte van den T uitslag belangrijk toe. Het mechanogram neemt evenzoo in hoogte en duur toe.

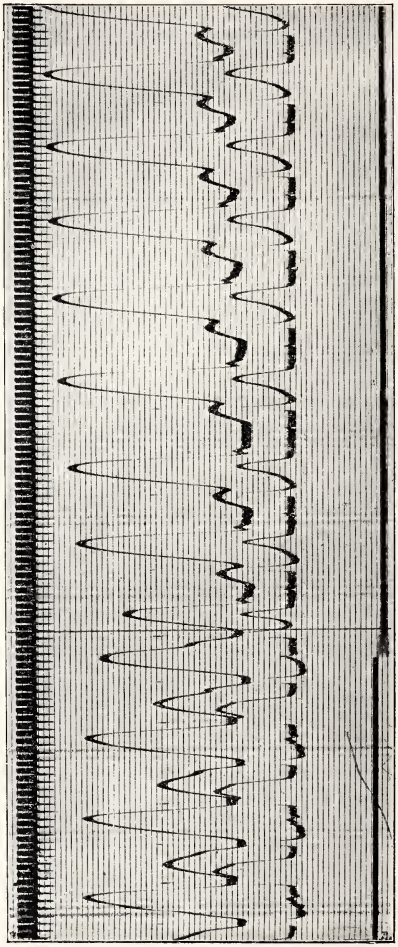


Fig. 8.

Een duidelijk voorbeeld van overgang van alternans in het normale rhythme geeft Fig. 7 weer. De hoogte der mechanogrammen van

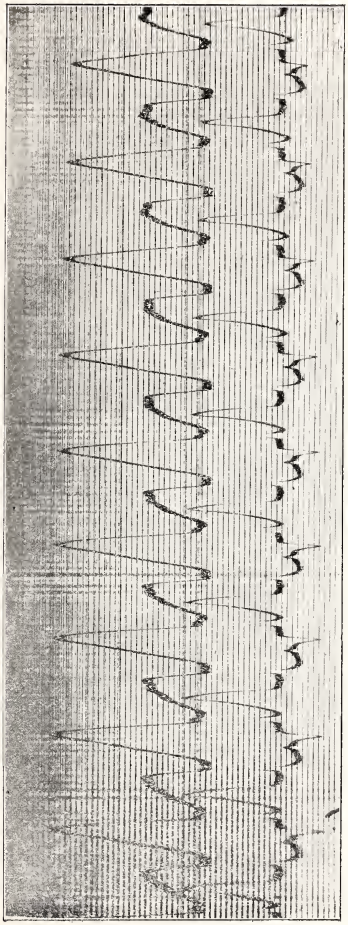


Fig. 9.

het normale rhythme staat tusschen de hoogten van de alternanssystolen in. In de electrogrammen wordt deze zelfde verhouding teruggevonden voor de hoogten der *T* uitslagen en ook voor de diepten der insnijdingen, in de electrogrammen teweeggebracht door het interfereeren der apexnegativiteit met de negativiteit der basis.

In Fig. 8 (p. 90) zien we een alternans, die ik gemaakt had door verwarming van den sinus venosus, weer door afkoelen hiervan overgaan in het normale rhythme (het oogenblik van afkoelen is aangegeven door het signaal). Soms ook uitte de alternans zich in de electrogrammen alleen maar door een verschil in hoogte van de *T* uitslagen. De hoogste *T*'s behoorden dan bij de laagste systolen. Door minder interferentie van het apexgedeelte met de basis is dit alleen verklaarbaar.

Niet altijd echter doet de punt gedurende de kleine systolen minder mee; in sommige gevallen wordt het electrogram eerst dan begrijpelijk, wanneer we alterneerend een minder meedoen van de basis aannemen of ook als alterneerend de basis en dan weer de punt pulseerde.

Zoo geeft Fig. 9 (p. 91) reden tot twijfel, of hierin de kleine systolen tot stand zijn gekomen door uitsluitend basissystolen. Zoo heb ik nog een opname, waarin gedurende de kleine systolen grootendeels de punt en gedurende de groote systolen de basis pulseert. Dit zijn echter uitzonderingen. Als regel vond ik gedurende de kleine systolen de punt niet meedoen. In bijna alle opnamen begint de groote systole later na afloop van de vorige systole dan de kleine. Dit is aan de electrogrammen duidelijk te zien. Behalve de systolen alterneeren dus ook de pauzen, zonder dat de hartperioden in grootte alterneeren. Nadat nu ook uit de electrogrammen gebleken is, dat de hartalternans bij het uitgesneden kikkerhart ontstaat door partieele asystolie van een gedeelte van de kamermusculatuur (meestal van de punt) wordt fig. 2 ons opeens ook duidelijker. We zien hierin alternans overgaan in halveering van het rhythme, waarschijnlijk wel van de kamer alleen. Deze rhythmehalveering zag ik dikwijls na alternans. De alternans is hier dus een overgangsvorm tusschen het normale en het gehalveerde rhythme, zooals ik bij mijn met veratrine vergiftigde kikkerharten bi- en trigeminus herhaaldelijk als overgang tusschen deze twee rhythmen vond. De overgang is hier geleidelijk; hoe meer we naderen tot het gehalveerde rhythme, hoe lager de kleine alternanssystole wordt. Gedurende de kleine systole blijft een steeds grooter deel van de hartpunt in rust.

In een schema heb ik door lijnen dwars over de hartkamer aange-

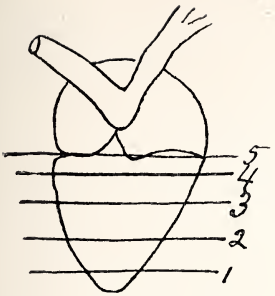


Fig. 10.

geven de grens tusschen dat deel van de kamer, dat gedurende de kleine systole pulseert en het deel, dat in rust blijft. Het gedeelte onder de lijn pulseert dus gedurende een alternanspaar éénmaal en dit gedeelte wordt steeds grooter, de lijn stijgt steeds meer. Zoo komt men tot het inzicht, dat er, zoodra de alternans optreedt, rhythmehalveering plaats vindt van een gedeelte der kamermusculatuur. Het gedeelte, waarvan het rhythme halveert, wordt steeds grooter en grooter, tot eindelijk het rhythme van de geheele kamer halveert. De lijnen in het schema geven dus aan, tot hoever de contractie alternerend voortschrijdt in de ventrikel.

LITERATUUR.

1. F. B. Hofmann: Ueber die Aenderung des Contractions-ablaufes am Ventrikel und Vorhofe des Froschherzens bei Frequenzänderung und im hypodynamen Zustande. Pflügers Archiv. 84, 1901 Seite 130.

2. C. L. Rümke. De werking van antiarine op het hart. Nederl. Tijdschr. v. Geneesk. 1902, I. no. 15 blz. 869.

3. L. J. J. Muskens. Bijdrage tot de kennis van zenuwinvloed op de hartwerking. Koninklijke Akademie van Wetenschappen te Amsterdam. Verslag van de gewone vergadering der Wis- en Natuurk. afdeeling van 26 April 1907.

4. W. H. Gaskell. On the rhythm of the heart of the frog and on the nature of the action of the Vagus nerve. Philosoph. Trans R. S. 1882. CLXXIII 993—1033 (p. 1017—1018) 5 pl.

5 H. Frédéricq Pouls alternant produit chez le chien chloralisé par excitation des nerfs accélérateurs du coeur. Archives internationales de Physiologie 1912. p. 47.

6 W. Trendelenburg: Untersuchungen über das Verhalten des Herzmuskels bei rhythmischer electrischer Reizung. Engelmans Archiv f. Physiologie 1903, S. 271.

7. H. E Hering. Das Wesen des Herzalternans Münch. Med. Wochenschr. 1908 Seite 1417.

8. K. F. Wenckebach. Die unregelmässige Herztätigkeit und ihre klinische Bedeutung 1914 Seite 198—215.

9. S. de Boer. Herzalternans. Zentralblatt für Physiologie, I'd. XXX, N°. 4, Seite 149 (15 Mei 1915).

Dierkunde. — De Heer Weber biedt eene mededeeling aan van den Heer K. Kuiper Jr.: „*De physiologie van de zwemblaas der Visschen.*" (Uit het Physiologisch Laboratorium de Universiteit van Amsterdam).

(Mede aangeboden door den Heer L. Bolk).

III. *De Ductus pneumaticus der Physostomen.*

Reeds door Boyle (1670) werd proefondervindelijk aangetoond dat een zeelt die onder geringeren druk wordt gebracht dan waaronder hij leefde, door middel van den ductus pneumaticus luchtbellen uit de zwemblaas kan doen ontsnappen. Langen tijd was men van meening dat dit verbindingskanaal tusschen zwemblaas en oesophagus ook diende om lucht in de zwemblaas te brengen die de visch aan de wateroppervlakte gehapt had. Het is duidelijk dat dit alleen mogelijk zou zijn, zoolang de spanning van de gassen in de blaas minder groot was dan die van de atmosfeer. Daar echter in verreweg de meeste gevallen die eerste grooter is dan de laatste, is deze wijze van vulling der zwemblaas uitgesloten. Bovendien moet een visch die aan de oppervlakte komt zijn „plan des moindres efforts" 't dieptevlak waar zijn S.G. = 1 was, verlaten. Aan de oppervlakte verkeert hij onder geringeren druk; de zwemblaas zet zich uit, de visch wordt soortelijk lichter; hij drijft. Om het evenwichtsvlak weder te bereiken, moet hij krachtigen spierarbied verrichten tegen de werking van den opwaartschen druk in. Nam hij nu aan de oppervlakte lucht in, waardoor zijn evenwichtsvlak dieper in 't water kwam te liggen, dan zou hij nog grooter inspanning hebben om weder in de diepte te geraken. Deze opvatting van de functie van den ductus is dan ook bijna door ieder verlaten.

Een kringspier sluit de uitmonding van den ductus in den oesophagus af. Bouw en werking van deze spier werden door Guyénot 't eerst nauwkeurig bestudeerd. Hij bewees dat deze spier een tonische spanning bezit. Wanneer een physostoom aan drukvermindering wordt blootgesteld ontsnappen er niet terstond bellen uit zijn bek. Eerst wanneer de vermindering ± 5 cm. kwik bedraagt, vindt er uittreden van gas uit de blaas plaats. Bij den dood van het dier verdwijnt deze tonus. De weerstand die de sphinkter aan de lucht in de blaas biedt, vermindert dan tot circa $\frac{2}{5}$. Het openen van de kringspier geschiedt onder invloed van het centraalzenuwstelsel. De spier ontvangt zenuwtakken uit den Ramus intestinalis Vagi. Dit blijkt duidelijk uit mikroskopische praeparaten (seriecoupes) welke

ik van den sphinkter en omgeving vervaardigde. Het uitlaten van gasbellen geschiedt niet onafgebroken, doch intermitteerend. Waarschijnlijk wordt dus telkens de tonus die in de kringspier onderhouden wordt, voor een oogenblik onderbroken. Het mechanisme van deze sphinkteropening wat nauwkeuriger te leeren kennen: dat was 't doel van dit deel mijner onderzoekingen.

Om te beginnen moge worden opgemerkt dat de drukvermindering waaraan een visch wordt onderworpen, een zeker minimum moet overschrijden voor het dier een luchtbel laat ontsnappen. Reeds bij geringer drukverschil, dan waarbij bellen worden uitgelaten, geeft de visch blijk door onrustige vinbewegingen, op dit verschil te reageeren. Bij verschillende soorten en ook bij individuen van een soort onderling is het verschil tusschen drukvermindering waarbij vinreacties en waarbij bellen optreden erg variabel. Trouwens ook de minimale vermindering waarbij nog vinreacties geconstateerd werden, wisselt sterk. We zullen dus zooveel mogelijk onze proeven met meerdere dieren moeten doen, om betrouwbare uitkomsten te krijgen.

Wanneer een visch zich aanpast aan den verminderden luchtdruk geschiedt dit niet in eens. Het ontspannen van den sphinkter schijnt slechts kort te duren en kan met tusschenpoozen zich herhalen, zoolang de visch nog niet geheel zich heeft aangepast. Na de eerste luchtbel komen er binnen korter of langer tijd nog een aantal. In 't algemeen wordt de tijdsruimte die verloopt tusschen twee luchtbellen langzamerhand grooter, 't geen van zelf spreekt, want de visch raakt bij iedere verdere luchtbel meer aangepast aan den nieuwen luchtdruk. Regelmatig is die verlenging der tusschenpoozen echter geenszins.

Stelt men een visch langen tijd achtereen bloot aan een drukvermindering die niet terstond luchtbellen doet ontsnappen, dan bereikt men door de lange inwerking van dien zwakken prikkel 't zelfde als door de korte inwerking van den sterkeren. Het was niet mogelijk aan te toonen dat het product van tijd en prikkelsterkte standvastig was, maar wel was 't duidelijk dat onder een zeker minimum drukverschil nooit bellen werden uitgelaten en dat daarboven bij toename v. h. drukverschil het tijdsverloop voor 't uittreden van de eerste luchtbel steeds kleiner werd.

Brengt men een visch onder narcose, dan wordt, dit toonde Guyénot aan, het sphinkterreflex vertraagd. De sphinkteropening is een gevolg van het opheffen der tonische spanning in de spier. Het is een inhibitoir reflex dat door de narcose verdwijnt. Ik kan de uitkomsten van Guyénot's proeven bevestigen. Eigenaardig is dat

deze reflexvertraging nog lang na 't ontwaken uit de narcose blijft bestaan. Eerst wordt het ademhalingsrhythme weer normaal, dan herstelt zich het evenwicht, vervolgens treden afweerreflexen bij verschrikken, drukvermindering enz. op. Pas veel later herstelt zich het tonusreflex van den sphinkter. Het schijnt dat het centrum vanwaar het efferent gedeelte van dit reflex uitgaat, langer gestoord blijft dan de centra van ademhaling, beweging enz.

Een zelfde vertraging als door narcose ontstaat ziet men ook optreden, wanneer men den visch blootstelt aan de werking van een electrischen stroom.

We zullen nu trachten na te gaan langs welke baan het inhibitoir sphinkterreflex verloopt.

Guyénot geeft aan dat bij zeelt, karper enz. een vertraging in het optreden van het reflex valt te constateeren, wanneer de verbinding tusschen het voorste stuk der zwemblaas en de perilymphatische ruimte van het vestibulairapparaat welke gevormd wordt door de zoogenaamde Webersche beentjes, verbroken werd. Is deze bewering juist dan moeten we dus als de functie of ten minste als een der functies van deze Webersche beentjes beschouwen: het doen kennen aan de hersenen van veranderingen in de gasspanning in de zwemblaas. Zwemblaas + Webersch orgaan moeten dan overeenkomstig de meening van Hasse, Bridge en Haddon, e.a. worden opgevat als een hydrostatisch zintuig. Bij dit hydrostatisch orgaan werkt nu de ductussphinkter als veiligheidsklep, waardoor elk teveel aan gas kan worden verwijderd.

Guyénot deelt mede dat het uitlaten van luchtbellen vóór het vernietigen der bewuste verbinding optrad bij ± 4,5 c.m. kwik drukvermindering; terstond na de operatie geschiedde dit eerst als de vermindering 12—14 c.m. kwik bedroeg.

In mijn vorig artikel (deze verslagen: deel XXIII blz. 857) ben ik reeds eenmaal te velde getrokken tegen de techniek van Guyénot's experimenten. Ook nu zie ik me daartoe genoodzaakt. Tegen Guyénot's methode zijn verschillende bezwaren. Zij berust op 't losmaken van het meest distale der Webersche beentjes, de Tripus van den zwemblaaswand, het onderzoeken van de reactie van den visch terstond na de operatie, en het sacrifieeren dadelijk daarop.

Waarom werd alleen de verbinding tusschen den zwemblaaswand en de Tripus stuk getrokken? Kon dan soms de zwemblaas wanneer ze zich uitzet niet even goed nog tegen de Tripus een druk uitoefenen, die door middel van de rest van het Webersch orgaan kon worden overgebracht naar het vestibulairapparaat? Waarom moesten

de vissehen terstond na de operatie gesacrifieerd worden? Was het dan volstrekt uitgesloten dat de reflexvertraging een gevolg was van shock? Waarom werd tenminste niet van enkele vissehen vastgesteld dat ze eenige dagen na de operatie nog net zoo reageerden als dadelijk er na?

Deze overwegingen deden het mij gewenscht voorkomen GUYÉNOT's proeven te controleeren.

Op twee manieren trachtte ik de bewuste verbinding te verbreken. Ten eerste: door het maken van een mediane lengtesnede in den buikwand bereikte ik de lichaamsholte en met een krom haakje trachtte ik langs lever, darm en genitalia schuivende de verbinding te verbreken. De aanwezigheid van den sinus venosus bemoeilijkte deze handeling en ik heb er geen goede resultaten mede gehad, of liever mijne resultaten kwamen met die van GUYÉNOT volkomen overeen.

De tweede manier gelijkt veel op die van GUYÉNOT. Ter zijde achter den kop werd een lengtesnede in de spieren gemaakt juist ter hoogte van de ligging van de Tripus. Ik bereikte de fossa auditoria van WEBER, tastte met een fijn haakje het gebied af tot ik de Tripus voelde bewegen, dan vatte ik dien stevig beet, maakte hem voorzichtig los van zijn verbinding met de zwemblaas eenerzijds, de overige Webersche beentjes anderzijds, om hem daarna *uit het lichaam te verwijderen.* Natuurlijk gebeurde dit beiderzijds.

De verbinding was nu absoluut weg.

De resultaten van deze proeven zijn nu zeer eigenaardig. *Overal waar de verbinding verbroken was, zonder dat tijdens de operatie bloeding ontstond, bedroeg de drukvermindering benoodigd om den visch tot het uitlaten van bellen te brengen, niet of niet noemenswaard meer dan voor de operatie.* Alleen wanneer de algemeene toestand van het dier slecht was, en *terstond* na de operatie was vertraging waar te nemen. Soms was n.b. vertraging waar te nemen bij vissehen die slechts een begin van operatie hadden doorstaan welke bovendien noch 't WEBERSch orgaan, noch de zenuwen die den sphinkter innerveeren gold. Wanneer we dan nog bedenken, hoe lang die vertraging van het reflex bestaan bleef na bedwelming, of na het herstellen van de inwerking van den electrischen stroom, dan kunnen we wel zeker zijn dat GUYÉNOT's resultaten aan shock zijn toe te schrijven.

Onze gevolgtrekking is dan ook dat voor de theorie van HASSE *c.s. aangaande de functie van zwemblaas en* WEBERSch *orgaan, in de experimenten van* GUYÉNOT *geen steun mag worden gezocht.*

Ten overvloede heb ik de onderstelde reflexbaan nog op een ander punt verbroken.

Indien het sphinkterreflex door het buiten werking stellen van het

Webersch orgaan wordt beïnvloed, moet dit ook 't geval zijn als de verbinding tusschen hersenen en labyrinth vernietigd wordt.

Daarom heb ik tweemaal getracht eenzijdig en tweemaal tweezijdig den Nervus octavus door te snijden bij zeelten. Technisch gaf deze ingreep niet veel moeilijkheden. De visschen leefden na de operatie nog vele dagen. Autopsie bewees het slagen van den ingreep. In geen der gevallen was het uitlaten van bellen vertraagd na de operatie. De functie van den ductus sphinkter is volkomen onafhankelijk van het intact zijn van het labyrinth.

Het afferent gedeelte van de inhibitoire sphinkterreflexbaan is dus niet gelegen in het Webersch orgaan. Men zal het waarschijnlijk te zoeken hebben in de sensibele ruggemergszenuwen, die zich in den zwemblaaswand verspreiden.

Het efferent deel van de reflexbaan verloopt langs de Rami intestinales Vagi. Dit bleek duidelijk bij doorsnijding dezer beide zennwen. Het is zeer waarschijnlijk dat bij den sphinkter spanning en ontspanning door verschillende zenuwen verzorgd worden, evenals dit b.v. bij de spieren van de urineblaas der zoogdieren het geval is. Hier wordt de sphinkter internus tot ontsluiting geprikkeld (tonusinhibitie) langs den Nervus pelvicus, terwijl de Nervus hypogastricus de samentrekking van deze spier bewerkt.

Welke redenen zijn er om een dergelijke antagonistische innervatie ook voor den ductussphinkter aan te nemen? De gronden voor die onderstelling zijn van tweeërlei aard en ontleend 1°. aan experimenteele gegevens en 2°. aan mikroskopische bevindingen.

1°. Experimenten. De sphinkter wordt tweezijdig geinnerveerd door een zijtak van den Ramus intestinalis N. vagi. Ik heb op twee manieren deze innervatie beiderzijds doorgesneden, nl. vlak achter de kieuwdeksel waar zich de R. intestinalis met de R. lateralis van de heele vagus-groep afbuigt, en vlak bij den sphinkter (door 't maken van een mediane buiksnede). Wanneer de vagustakken ter hoogte der kieuwdeksels waren doorgesneden waren de gevolgen daarvan voor de uitlating van lucht uit de blaas deze: 1°. er trad een sterke vertraging in de uitlating op, 2°. wanneer er eenmaal bellen optraden geschiedde het uitlaten niet meer intermitteerend, doch geruimen tijd achtereen.

We moeten dus besluiten dat in den vagus inhibitoire vezels voor den sphinkter-tonus aanwezig zijn.

Snijdt men den vagustak vlak bij den sphinkter door dan krijgen we een ander beeld. De tonus-inhibitie is niet vertraagd, maar ook niet meer intermitteerend en de tonus vermindert na de operatie meer en meer.

Deze uitkomst zou verklaard kunnen worden, wanneer we konden aantoonen dat de vagustak vlak bij den sphinkter ook vezels voor 't instandhouden van den tonus (b.v. sympathische vezels) bevat, wier doorsnijding den tonus deed verdwijnen en dus de inhibitievertraging volkomen ophief.

2°. Mikroskopische bevindingen. Wat leeren ons de topografische studiën van Chevrel aangaande het sympathisch zenuwstelsel der visschen en onze eigen histologische en mikroskopisch-anatomische onderzoekingen over de sphinkter-innervatie?

Chevrel onderscheidt drie deelen bij 't sympathisch systeem der visschen: het craniale, het abdominale en het caudale deel. Hij beschrijft de verbindingen die de vijf ganglien van het eerste deel vormen met de hersenzenuwen, kieuwzenuwen en R. lateralis en geeft dan eene beschrijving hoe bij Labrax lupus de R. intestinalis vagi vlak bij de splitsing der Arteria coeliaca in Art. hepato-duodenale en Art. mesentero-spleniale een sterke Plexus coeliacus vormt met den N. splanchnicus, die uit het eerste abdominale sympathische ganglion stamt. Aangaande een dergelijke plexus bij Cyprinoiden vermeldt Chevrel niets. Daar deze echter overigens in hoofdzaak met Labrax overeenstemmen, is er geen reden om aan te nemen dat ze hier niet aanwezig zou zijn. De waarschijnlijkheid dat de tak die den oesophagus innerveert door middel van den Splanchnicus sympatische vezels ontvangt is dus zeer groot en wordt vrijwel tot zekerheid wanneer in de fijnste zenuwvertakkingen op de spiervezels sympatische vezels kunnen worden aangetoond.

Het mag als bekend worden verondersteld, dat in de dwarsgestreepte spier drie soorten van zenuweindigingen kunnen worden aangetoond. Ten eerste de epilemmaal gelegen sensibele zenuweindigingen, ten tweede de hypolemmaal gelegen eindigingen die met zenuwvezels in verbinding staan welke een myelinscheede bezitten, de z.g. motorische eindplaatjes van Kühne; ten derde veel fijner gebouwde, eveneens hypolemmaal gelegen, netwerken, die zoover na te gaan is, steeds van merglooze vezels afkomstig zijn en als accessorische eindplaatjes betiteld worden. Boeke die deze laatste soort beschrijft houdt ze voor uiteinden van sympathische vezels.

Uit de publicaties van de Boer weten we sedert enkele jaren dat de sympathische vezels den tonus der spieren onderhouden.

Door het aantoonen van accessorische eindplaatjes in den sphinkter ductus pneumatici, is nu voor mij de antagonistische innervatie zeer waarschijnlijk geworden.

Voor de studie der motorische eindplaatjes gebruikte ik de zilverimpregnatie van Bielschowsky, naar de voorschriften van Boeke. De

resultaten door mij met deze methode voorloopig bereikt, worden duidelijk uit de fig. 1—3. Histologische bijzonderheden aangaande het verloop der zenuwvezels, en den vorm der eindplaatjes kunnen hier achterwege gelaten worden. De hoofdzaak is dat er in de spieren die oesophagus en ductus afsluiten, tweeërlei motorische eindplaatjes te vinden zijn.

De hypolemmaal eindigende neurofibrillen die zoover ze te vervolgen waren geen mergscheede bezitten, waren fijner dan die met mergscheede. De eindplaatjes waren minder duidelijk en eindigden meestal in eenvoudige lussen.

Er bestaat dus goede grond om aan te nemen, dat de sphinkter dubbel geïnnerveerd wordt, dat de prikkels langs den sympathicus den tonus onderhouden, die langs den vagus den tonus opheffen.

Het gemakkelijkste is de functie van den Ductus-sphinkter te onderzoeken door den visch bloot te stellen aan veranderden luchtdruk.

Er zijn echter ook andere prikkels die het „inhibitoir reflex" opwekken; prikkels die op andere zintuigen dan het hydrostatische zintuig (de met gas gevulde zwemblaas) inwerken, zijn ook daaronder.

De volgende liet ik op visschen inwerken: lichtprikkels, trillingen van het water, (of men die als geluids- of als gevoelsprikkels moet opvatten, laat ik voorloopig in 't midden), prikkels op 't evenwichtsorgaan, chemische prikkels, insluiten in kleine ruimte (dit is niet op te vatten als prikkel op een bepaald zintuig maar als 't verwekken van angst).

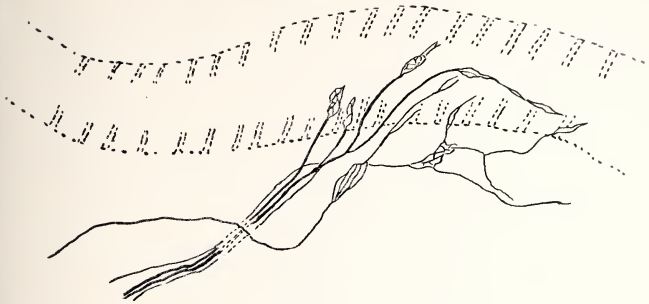
a. Lichtprikkels.

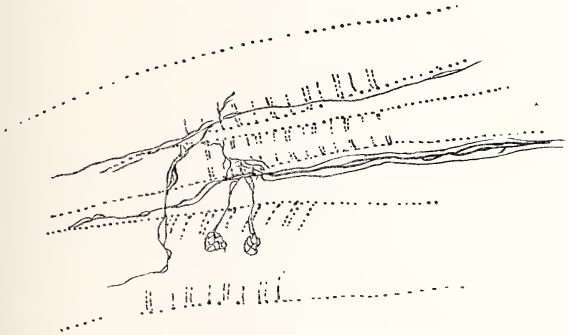
De visschen in 't proefbassin begaven zich bijna altijd naar het donkerste gedeelte. Verlicht men het bassin, dan keeren ze zich van het licht af maar worden niet onrustig. Dat worden ze wel wanneer men afwisselend het bassin verlicht en weer donker maakt. Stelt men b.v. een visch bloot aan ± 120 lichtwisselingen in de minuut, dan gaat het dier onrustig rondzwemmen, de ademhalingsrhythme stijgt van ca. 50 tot ruim 90 per minuut, de bek wordt telkens opengesperd, en tenslotte laat de visch eenige gasbellen ontsnappen.

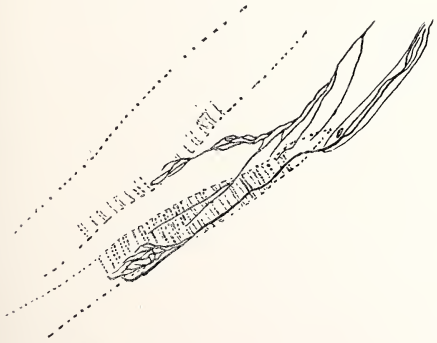
b. Trillingen in het water. Deze werden voortgebracht door met een staaf te tikken tegen de glazen proeflesch, die in 't bassin stond en waarin de visch zich bevond. De resultaten komen met die sub *a* genoemd, overeen.

c. Prikkels op 't evenwichtsorgaan.

Brengt men een visch in een volkomen met water gevulde flesch, die daarna goed met een ingeslepen stop wordt afgesloten en draait men die flesch dan snel in allerlei richtingen rond, dan noodzaakt







men het dier telkens z'n evenwichtsligging te corrigeeren. Binnen zeer korten tijd geeft zulk een dier een aantal luchtbellen af.

d. Chemische prikkels.

Wanneer men visschen in water met ether of chloroform onder narcose brengt, laten ze vaak luchtbellen ontsnappen.

e. Visschen die in een kleine ruimte worden opgesloten, die b.v. onder de oppervlakte van het bassinwater in een stopflesch worden overgebracht, geven onder voortdurend gejaagd rondzwemmen eenige luchtbellen af.

We besluiten uit het voorafgaande dat als gevolg van zeer verschillende zintuigelijke prikkels, naast zwem- en adembewegingen ook de sphinkteropening als reflex optreedt.

Ten slotte wil ik er nog op wijzen, dat deze proeven met verschillende prikkels door mij ook werden gedaan met visschen die geopereerd waren. Ik hoopte daardoor eene aanwijzing te krijgen over de richting waarin wij zullen moeten zoeken naar een verklaring der beteekenis van het Webersch orgaan, nu het ons gebleken is dat de door Guyénot gegeven verklaring onhoudbaar is.

De resultaten van die proeven laten zich als volgt samenvatten:

1°. Doorsnijding der vagustakken maakt dat de visschen geen bellen afgeven ofschoon ze normaal op lichtwisseling, trillingen, evenwichtsprikkels reageerden, door zwem- en adembewegingen.

2°. *Vernietiging* van het *Webersch orgaan* heeft ten gevolge dat de visschen *wel* reageeren op lichtprikkels (zwemmen, ademhalen soms ook luchtbel) maar *niet* of *zeer zwak* op *trillingen*.

3°. Doorsnijding van de beide N. octavi maakt dat de visschen wel (en dat zeer heftig) reageeren op lichtwisseling, maar *niet* op trillingen en evenmin, (zooals trouwens nauwelijks vermeld behoeft te worden) op evenwichtsverstoring.

Vergelijken we nu deze laatste resultaten met de vroeger vermelde bij drukverandering verkregen, dan krijgen we 't volgende overzicht. (Zie tabel p. 103).

[Het eerste teeken geeft aan reactie door zwem- en adembewegingen, het tweede door sphinkteropening].

Opvallend is het verdwijnen der reacties op trillingen tegenover het blijven daarvan op drukverandering na vernietiging van het Webersch orgaan en na doorsnijding van den N. VIII.

De gevoeligheid van visschen voor trillingen die bij ons geluidsgewaarwordingen opwekken, is bewezen door Piper die actiestroo-

men afleidde van den N. octavus bij het geïsoleerde visschen-labyrinth, en door PARKER die, op de inwerking van geluid een aantal visschen zich zag verzamelen aan één zijde van het bassin.

Zeer groote gevoeligheid voor trillingen bestaat bij Clupeiden. Zoo

Visschen :	Reactie op Drukverandering.	Lichtwisseling.	Trillingen.	Verstoring Evenwicht.	Narcose.	Insluiting kleine ruimte
Normale V.	+ +	+ +	+ +	+ +	+ +	+ +
Doorsnijding vagus beiderzijds.	+ −	+ −	+ −	+ −	+ −	+ −
Vernietiging WEBER's orgaan.	+ +	+ (+)	− −	+ +		
Doorsnijding N.VIII beiderzijds	+ +	+ +! +	− −	− −		

dat soms samenhangen met de bijzondere directe verbinding die deze visschen bezitten van zwemblaas en vestibulairapparaat?

Er is naar mijne meening alle aanleiding om eens nauwkeurig na te gaan of niet de opvatting van E. H. WEBER, NUSBAUM en SIDORIAK, e.a., die het WEBERsch orgaan willen beschouwen als een middel om trillingen welke de zwemblaas van buiten opneemt, naar het vestibulairapparaat over te brengen, de voorkeur verdient boven die van HASSE, BRIDGE en HADDON, GUYÉNOT, die dit orgaan in de hydrostatische functie van de zwemblaas willen betrekken.

Het komt natuurlijk niet in me op, het belang dat de zwemblaas zelf als hydrostatisch zintuig voor den visch heeft ook maar een oogenblik uit het oog te verliezen.

Het is echter mijns inziens zeer goed mogelijk dat nader onderzoek afdoende zal bewijzen dat de zwemblaas bovendien nog dient voor het opnemen van trillingen, en dat het WEBERsch orgaan belast is met de overbrenging van die trillingen naar de perilymphe van het vestibulairapparaat.

LITERATUUR

(aangaande alle drie onderdeelen van deze verhandeling).

Baglioni S., Zur Physiologie der Schwimmblase der Fische. Zeitschr. f. algem Physiol. Bd. VIII, 1908.

Beaufort, L. F. de, De zwemblaas der Malacopterygii. Akad. Proefschrift, Amsterdam, 1908.

Boeke, J., Beitrage zur Kenntnis der motorischen Nervenendigungen. Intern. Monatschr. f. Anat. u. Physiol. Bd. 28, Leipzig 1911.

Boer, S. de, Die quergestreiften Muskeln erhalten ihre tonische Innervation mittels der Verbindungsäste des Sympathicus (Thoracales autonomes System) Folia Neurobiol. Bd. 7. Haarlem 1913.

Bohr, G., The influence of section of the vagus-nerve on the disengagement of gases in the airbladder of fishes. Journ. of Physiol. vol. 15, 1894.

Charbonnel-Salle, L., Recherches experimentales sur les fonctions hydrostatiques de la vessie natatoire Ann. d. Sc. Nat. (Zoologie), 1887.

Chevrel, R., Sur l'anatomie du systeme nerveux grand sympathique des Elasmobranches et des poisons osseux. Arch. de Zool. experim. et gener. T. 5, suppl. 1887—1890.

Deineka, D., Zur Frage über den Bau der Schwimmblase, Zeitschr. f. Wiss. Zool. Bd. 78, 1904.

Guyénot, E. Les fonctions de la vessie natatoire des poissons teleostiens. Thèse de la faculté de medicine de Paris, 1909.

Hasse, C. Anatomische Studien. I. 1873.

Jaeger, A. Die Physiologie und Morphologie der Schwimmblase der Fische. Inaugur. Dissert. Leipzig, 1903.

Kuiper, K. De functie van de zwemblaas bij eenige onzer zoetwatervisschen. Akad. Proefschr. Amsterdam, 1914.

Moreau, A. Recherches physiologiques sur la vessie natatoire. Mémoires de Physiologie. Paris, 1877.

Nusbaum, J. u. Sidoriak, S. Das anatomische Verhältnis zwischen dem Gehororgan und der Schwimmblase bei dem Schleimbeiszer (Cobitis fossilis). Anat. Anz. Bd 14. 1899.

Parker, F. H. Sound as a directing influence in the movements of fishes. Bull. of the bureau of Fisheries. Vol. 30, 1910.

Piper, H. Aktionsströme vom Labyrinth der Fische bei Schallreizung. Arch. f. [Anat. u.] Physiol. 1910. Suppl.

Weber, E. H. De aure et auditu hominis et animalium. Pars I. Lipsiae, 1820.

Winterstein, H. Beiträge zur Kenntniss der Fischatmung. Pflüger's Arch. Bd. 125. 1908.

Winterstein, H. Die physikalisch chemischen Erscheinungen der Atmung. Handb. d. vergl. Physiol. Bd. 1.

Wiskunde. — De Heer Jan de Vries biedt een mededeeling aan, getiteld: *„Bilineaire congruenties van ruimtekrommen, welke door netten van kubische oppervlakken worden bepaald."*

1. De basiskrommen ϱ^9 der bundels, welke tot een algemeen net $[\Phi^3]$ van kubische oppervlakken behooren, vormen een bilineaire congruentie. Immers, door een willekeurig punt gaat *een* kromme ϱ^9, en de involutie van den tweeden rang, welke het net op een willekeurige rechte bepaalt, heeft *een* neutraal paar, zoodat er *een* ϱ^9 is, waarvoor die rechte bisecante is.

De 27 basispunten van het net zijn fundamentaalpunten der congruentie. Elke rechte f door een dier punten F is *singuliere bisecante*; door elk punt van f gaat toch een ϱ^9, die tevens F bevat. Daar de steunpunten der op f rustende krommen een parabolische involutie vormen, kan f een parabolische bisecante worden genoemd.

Zij t een trisecante van een ϱ^9; door een willekeurig punt van t gaat *een* Φ^3, en dit oppervlak bevat *alle* punten van t. Door de overige oppervlakken van het net wordt t in de drietallen van een involutie gesneden; dus is t een *singuliere trisecante*. De singuliere trisecanten vormen dus een stralencongruentie; zij is tevens de congruentie der rechte lijnen gelegen op de oppervlakken van het net.

Een kromme ϱ^9 heeft 18 schijnbare dubbelpunten, is dus van het geslacht 10. De kegel van den achtsten graad $\mathfrak{F}^8$, die haar uit een van de punten F projecteert, heeft bijgevolg 11 dubbelribben t.[1]).

Elk punt F is een singulier punt voor de congruentie $[t]$, dus top van een kegel $\mathfrak{T}$ gevormd door trisecanten t. Met $\mathfrak{F}^8$ heeft $\mathfrak{T}$, behalve de 26 rechten FF' naar de overige fundamentaalpunten, de 11 dubbelrechten van $\mathfrak{F}^8$ gemeen. Dus is $\mathfrak{T}$ een kegel van den zesden graad; de congruentie $[t]$ heeft derhalve 27 *singuliere punten van de zesde orde*.

De trisecanten van een ϱ^9 vormen een regelvlak, waarop ϱ^9 elfvoudige kromme is. Met een willekeurig oppervlak Φ^3 heeft dit regelvlak nog de 27 rechten van Φ^3 gemeen; de volledige doorsnede is bijgevolg een figuur van den graad 126, en het bedoelde regelvlak heeft den graad 42.

Beschouwen wij thans het axiale regelvlak $\mathfrak{A}$, gevormd door de stralen der congruentie $[t]$ rustende op een rechte a. Met een willekeurige ϱ^9 heeft het vooreerst de 27 zesvoudige punten F gemeen; de overige snijpunten liggen drie aan drie op de 42 trisecanten

[1]) Een kromme ϱ^n_h met h schijnbare dubbelpunten, wordt in elk van haar punten door $h-(n-2)$ trisecanten gesneden.

van ϱ^9, welke op a rusten. Hieruit volgt, dat $\mathfrak{R}$ een regelvlak van den graad 32 is. Daar een willekeurig punt *elf* rechten t draagt, is a elfvoudige rechte van $\mathfrak{R}^{32}$, en bevat een vlak door a nog 21 rechten t. *De singuliere trisecanten vormen dus een congruentie* (11, 21).

Om te onderzoeken of de congruentie $[\varrho^9]$ nog andere singuliere bisecanten bezit, beschouwen wij het oppervlak Π, dat de steunpunten bevat van de koorden, welke de krommen ϱ^9 door een gegeven punt P zenden. Een rechte r door P is, in het algemeen, koorde van *een* ϱ^9, bevat dus twee buiten P gelegen punten van Π. Een van die steunpunten komt in P, zoodra r koorde wordt van de ϱ^9, die door P gaat. De kegel $\mathfrak{K}^8$, welke deze ϱ^9 uit P projecteert, is dus de raakkegel van het achtvoudige punt P en Π is van den graad 10. De 11 rechten t door P zijn dubbelribben van $\mathfrak{K}^8$ en tevens dubbelrechten van Π^{10}. De volledige doorsnede van deze twee oppervlakken bestaat uit de 11 genoemde dubbelrechten, de kromme ϱ^9_P en de 27 rechten PF. Hieruit volgt, dat de rechten f de eenige singuliere bisecanten zijn.

Met een willekeurige ϱ^9 heeft Π^{10} de steunpunten der 18 koorden gemeen, welke de kromme door P zendt; de overige 54 snijpunten liggen in de punten F. Derhalve heeft Π^{10} dubbelpunten in de 27 fundamentaalpunten.

2. Wanneer twee oppervlakken Φ^3 elkaar raken, is het raakpunt D dubbelpunt van hun doorsnede δ^9 en tevens dubbelpunt van een tot het net behoorend oppervlak. De meetkundige plaats van D is een kromme δ^{24}. Om de meetkundige plaats der nodale krommen δ^9 te vinden, beschouwen wij twee bundels van het net. Elk oppervlak van den eersten bundel heeft met δ^{24} 72 punten D gemeen, wordt dus door 72 oppervlakken van den tweeden bundel aangeraakt; daardoor is een verwantschap (72,72) tusschen die bundels aangewezen. De snijpunten van homologe oppervlakken met een rechte l zijn homologe punten in een verwantschap (216,216); de beide bundels brengen dus een figuur van den graad 432 voort. Maar het oppervlak dat de bundels gemeen hebben, is 72 maal aan zichzelf toegewezen; het eigenlijke voortbrengsel is dus slechts van den graad 216. Hieruit blijkt, dat *de nodale krommen* δ^9 *een oppervlak van den graad* 216, Δ^{216}, *vormen*.

Een willekeurige ϱ^9 kan dit oppervlak slechts in de punten F snijden; dus heeft Δ^{216} de fundamentaalpunten tot 72-voudige punten.

3. De boven bedoelde bundels worden in een verwantschap (3,3) gebracht, wanneer elke twee oppervlakken, die elkaar op een rechte

l snijden, als homoloog worden beschouwd. Men vindt dan, dat de meetkundige plaats der krommen ϱ^9, welke op l rusten, een oppervlak A van den graad *negen* is, dat de fundamentaalpunten tot *drievoudige punten* heeft. [1])

Twee rechten worden dus door *negen* krommen ϱ^9 gesneden.

De krommen ϱ^9, welke een rechte f snijden, vormen dus een oppervlak van den zesden graad, met dubbelpunten F.

Een vlak door l snijdt A^9 nog volgens een kromme λ^8; deze heeft met l de stennpunten gemeen van de kromme ϱ^9, welke l tot koorde heeft (*dubbelkromme* van A^9). In elk der overige snijpunten van l met λ^8 wordt het vlak door krommen ϱ^9 aangeraakt. De punten, waarin een vlak q door krommen der congruentie wordt geraakt, liggen dus in een kromme q^6. Deze is de *coïncidentiekromme der nonupelinvolutie* welke $[\varrho^9]$ in q bepaalt; deze involutie bezit geen uitzonderingspunten: elk punt behoort tot *een* groep.

Daar elk snijpunt van q^6 met het bij een willekeurige rechte l behoorend oppervlak A^9 een kromme ϱ^9 aanwijst, welke q raakt en op l rust, vormen de aan q rakende krommen ϱ^9 een oppervlak Φ^{54}.

Met q heeft dit oppervlak nog een kromme q^{42} gemeen; daar deze de kromme q^6 slechts kan raken, zijn er 126 *krommen* ϱ^9, *welke een gegeven vlak osculeeren.*

Wordt de kromme q^6 in verband gebracht met het oppervlak Ψ^{54}, behoorend bij een vlak ψ, dan blijkt, dat *twee willekeurige vlakken door* 324 *krommen* ϱ^9 *worden geraakt.*

4. Wanneer de oppervlakken van een net $[\Phi^3]$ de rechte q gemeen hebben, dan vormen de *basiskrommen* ϱ^8 der bundels een bilineaire congruentie met *singuliere quadrisecante* q. Daar een ϱ^8 door een oppervlak Φ^3, buiten q, in 20 punten wordt gesneden, heeft de congruentie 20 fundamentaalpunten F.

Elk punt S van q is singulier; de ∞^1 krommen ϱ^8 door S vormen een tot het net behoorende monoïde Σ^3, met dubbelpunt in S. Om dit nader te bevestigen beschouwen wij twee bundels van het net en maken hen projectief door elke twee oppervlakken, die elkaar in S aanraken, aan elkaar toe te voegen. De figuur welke zij dan voortbrengen, bestaat uit het gemeenschappelijk exemplaar der bundels en de monoïde Σ^3.

Wordt Σ^3, door centrale projectie uit S, op een vlak q afgebeeld, dan vormen de beelden der krommen ϱ^8 een bundel van krommen q^7. Het beeld der quadrisecante is drievoudig basispunt, de beelden der vijf trisecanten t, die een ϱ^8 nog door S zendt, zijn dubbele

[1]) Een ϱ^9, die l niet snijdt, kan A^9 slechts in de 27 punten F doorboren.

basispunten. De overige 20 basispunten zijn de beelden der punten F. De vijf rechten t liggen, evenals q, geheel op Σ^3; zij zijn blijkbaar *singuliere trisecanten*. Elke rechte t wordt door de krommen ϱ^8 in S en in een paar van een involutie gesneden.

Twee monoïden hebben de rechte q en een ϱ^8 gemeen. Dus wordt, in het algemeen, een kromme der congruentie door twee van haar snijpunten met q bepaald. De viertallen steunpunten vormen bijgevolg een involutie van den tweeden rang. Er zijn derhalve op q drie puntenparen, welke ieder ∞^1 krommen ϱ^8 dragen; anders gezegd, het net bevat *drie binodale oppervlakken*, waarvan de beide dubbelpunten op q liggen. Verder kan opgemerkt worden, dat q stationaire raaklijn van *zes* ϱ^8 en dubbelraaklijn van *vier* ϱ^8 is.

Elke trisecante t van een ϱ^8 is singulier (§ 1); de rechten t vormen een congruentie van de orde 8, met 20 singuliere punten F. De kegel $\mathfrak{F}^7$, met top F, die een ϱ^8 projecteert, heeft 8 dubbelribben en bevat 19 rechten FF'; hieruit volgt, dat de rechten door F een kegel $\mathfrak{T}^5$ vormen, zoodat F een *singulier punt van de vijfde orde* blijkt te wezen.

In elk vlak door q liggen 6 koorden van een ϱ^8, door elk punt van q gaan 8 koorden. De rechten, die op q en tweemaal op ϱ^8 rusten, vormen dus een regelvlak van den graad 14. Daar zij tot de trisecanten der figuur (q, ϱ^8) behooren, moeten de trisecanten van ϱ^8 een regelvlak van den graad 28 vormen.

Beschouwen wij nu weer het axiale regelvlak $\mathfrak{A}$, gevormd door de trisecanten, welke op de rechte a rusten. Met een bepaalde ϱ^8 heeft $\mathfrak{A}$ de 20 vijfvoudige punten F en 28 drietallen van steunpunten gemeen; hieruit volgt, dat $\mathfrak{A}$ van den graad 23 is. *De singuliere trisecanten vormen derhalve een congruentie* (8, 15).

5. Het oppervlak Π is hier van den graad 9; het bevat q en heeft 20 dubbelpunten F (§ 1). Zijn doorsnede met den kegel, $\mathfrak{K}^7$, die de door P gelegde ϱ^8 projecteert, bestaat uit die kromme, 8 singuliere trisecanten (die voor beide oppervlakken dubbelrechten zijn), de 20 singuliere bisecanten PF (ieder met een parabolische involutie van steunpunten) en nog drie rechten b, die blijkbaar ook *singuliere bisecanten* moeten wezen. Deze rechten vinden wij trouwens ook door te letten op de snijpunten van $\mathfrak{K}^7$ met q; hiertoe behooren de vier punten, welke q gemeen heeft met de door dien kegel geprojecteerde ϱ^8. Is S een der overige drie snijpunten, dan behoort de rechte PS tot de Φ^3 van het net, wordt dus door dat net in de paren van een involutie gesneden en is bijgevolg bisecante van ∞^1 krommen ϱ^8.

Voor een punt S van q bestaat H uit de monoïde Σ^3 en een *kegel van den zesden graad*. Immers, een bisecante door S, van een niet door S gelegde ϱ^8 is tevens bisecante van een tot Σ^3 behorende ϱ^8, derhalve een singuliere bisecante b. De meetkundige plaats der door S getrokken rechten b vormt dus met Σ^3 het oppervlak H. Een willekeurig vlak bevat dus zes rechten b en *de singuliere bisecanten vormen een congruentie* (3, 6). De drie stralen b uit een punt P liggen in het vlak (Pq); de zes stralen in een vlak π komen samen in het punt (πq).

De krommen ϱ^8, welke een rechte l ontmoeten, vormen weer een oppervlak A^9. Hierop is q *drievoudige rechte*, want elke monoïde Σ^3 bevat drie op l rustende krommen, die in S samenkomen. Twee oppervlakken A hebben behalve q de 9 krommen ϱ^8 gemeen, welke op de beide rechten l rusten. De punten F blijken ook nu weer *drievoudig* te zijn.

In een vlak φ bepaalt de congruentie $[\varrho^8]$ een *octupelinvolutie*, welke een *singulier punt van de derde orde* (doorgang S van q) bezit. De *coïncidentiekromme* q^6 (§ 3) heeft nu een *dubbelpunt* S.

Daar A^9 en q^6 thans, buiten S, 48 punten gemeen hebben, vormen de krommen ϱ^8, die het vlak φ raken, een oppervlak Φ^{48}. Hierop is q een 16-voudige rechte; immers de monoïde welke een willekeurig punt van q tot top heeft, snijdt q^6, buiten q, in 16 punten. Het vlak φ snijdt Φ^{48} nog volgens een kromme q^{36} met 12-voudig punt S. De krommen q^{36} en q^6 hebben in S 24 doorsneden; daar hun overige gemeenschappelijke punten twee aan twee moeten samenvallen, zijn er 96 *krommen* ϱ^8, *die* q *osculeeren*.

De kromme q^6 heeft met het oppervlak Ψ^{48} (behoorend bij een vlak ψ) $6 \times 48 - 2 \times 16 = 256$ buiten q gelegen punten gemeen; er zijn dus 256 *krommen* ϱ^8, *die twee gegeven vlakken raken*.

6. Hebben de oppervlakken Φ^3 van een net twee elkaar kruisende rechten q en q' gemeen, dan bepalen zij een bilineaire congruentie van *ruimtekrommen* ϱ^7, van het geslacht *vier*, waarvoor q en q' *singuliere quadrisecanten* zijn; zij heeft 13 *fundamentaalpunten* F. De krommen ϱ^7 hebben 11 schijnbare dubbelpunten.

Wordt de monoïde Σ^3, welke de krommen ϱ^7 bevat, die q in S snijden, op de gebruikelijke wijze afgebeeld, dan gaat het stelsel dier krommen over in een bundel van krommen q^6, welke, op q, een drievoudig basispunt en in de doorgangen van drie andere rechten t der monoïde dubbele basispunten heeft; de overige basispunten zijn de beelden der punten F en de doorgangen der beide rechten b^*, welke op Σ^3 nog door S kunnen getrokken worden (en

blijkbaar op q' rusten). De rechten b^* zijn *singuliere bisecanten* (parabolische bisecanten), de rechten t zijn *singuliere trisecanten*. De meetkundige plaats der singuliere bisecanten b^* is een regelvlak van den vierden graad met dubbelrechten q en q'.

Door een willekeurig punt P gaan zes singuliere trisecanten; deze zijn dubbelrechten van het door P bepaalde oppervlak Π^8 en dubbelribben van den kegel $\mathfrak{K}^6$, welke de door P gelegde kromme ϱ^7 projecteert. Deze beide oppervlakken hebben behalve die ϱ^7 en de zes rechten t nog de 13 parabolische bisecanten PF en *vier singuliere bisecanten* b gemeen. De rechten b worden teruggevonden als men $\mathfrak{K}^6$ tot doorsnijding brengt met q en q'; op elke der singuliere quadrisecanten rusten dus twee rechten b.

Elk punt van q of q' draagt een door singuliere bisecanten gevormden kegel van den 5^{en} graad (die Σ^3 tot een oppervlak Π^8 aanvult). *De singuliere bisecanten vormen* bijgevolg *twee congruenties* (2,5).

De meetkundige plaats der trisecanten van de figuur (q, q', ϱ^7) bestaat uit vier regelvlakken, die samen een figuur van den graad 42 vormen. De rechten, welke q, q' en ϱ^7 snijden, vormen blijkbaar een regelvlak $\mathfrak{N}^6$. De bisecanten van ϱ^7, die op q of op q' rusten, liggen op een $\mathfrak{R}^8$ met vijfvoudige rechte. Bijgevolg zullen de trisecanten t van ϱ^7 een $\mathfrak{N}^{20}$ vormen (met zesvoudige kromme ϱ^7).

Langs den boven (§§ 1, 4) gevolgden weg vindt men nu, dat *de singuliere trisecanten t een congruentie* (6, 10) vormen, welke in de 13 fundamentaalpunten F singuliere punten van de zesde orde bezit.

Op twee willekeurige rechten rusten ook nu negen krommen der congruentie. Het oppervlak A^9 heeft twee drievoudige rechten, q en q'. In een vlak φ ontstaat een *septupelinvolutie*, met een coïncidentiekromme φ^6, welke *twee dubbelpunten* bezit, ter plaatse waar de involutie *singuliere punten der derde orde* heeft. De krommen ϱ^7, die φ raken, vormen een Φ^{42}, met 14-voudige rechten q en q'.

Er zijn 70 krommen ϱ^7, die een vlak φ *osculeeren*, en 196 krommen, die *twee gegeven vlakken aanraken*.

7. Wanneer de oppervlakken Φ^3 van een net een kegelsnede σ^2 gemeen hebben, dan bepalen zij een bilineaire congruentie van *ruimtekrommen* ϱ^7, van het geslacht *vijf*. Elke ϱ^7 rust in zes punten op de singuliere kegelsnede σ^2. De congruentie bezit dus 15 *fundamentaalpunten* F.

Bij afbeelding van de monoïde Σ^3, welke de krommen ϱ^7 bevat, die σ^2 in een punt S snijden, gaat het stelsel dier krommen over in een bundel van krommen φ^6. Deze hebben vijf dubbelpunten in

de doorgangen der singuliere trisecanten t, welke in S samenkomen; de overige basispunten zijn de beelden der 15 punten F en de doorgang der rechte b^* van Σ^3, die met de 5 rechten t het zestal rechten door S vormt. Blijkbaar is b^* ook hier een *singuliere bisecante* (parabolische bisecante).

Het oppervlak Π^8 behoorende bij een punt P en de overeenkomstige kegel $\mathfrak{K}^6$ hebben gemeen een ϱ^7, vijf singuliere trisecanten t (dubbelrechten voor beide oppervlakken), de 15 parabolische bisecanten PF en *zes singuliere bisecanten* b.

Voor een punt S van σ^2 bestaat Π^8 uit de monoïde Σ^3 en een door rechten b gevormden kegel van den vijfden graad. Dus vormen *de singuliere bisecanten* b *een congruentie* (6, 10).

Beschouwen wij thans de rechten, die de figuur (ϱ^7, σ^2) driemaal snijden, dus samen een figuur van den graad 42 vormen. Elk punt van σ^2 draagt 10 koorden van ϱ^7; in het vlak σ dier kegelsnede liggen er 6, n.l. de rechten die de 6 snijpunten van σ^2 en ϱ^7 verbinden met het punt R, dat ϱ^7 nog met σ gemeen heeft. De koorden van ϱ^7, welke σ^2 snijden, vormen dus een $\mathfrak{R}^{26}$. De koorden van σ^2, die ϱ^7 ontmoeten, vormen den waaier (R, σ). Bijgevolg vormen de trisecanten van ϱ^7 een $\mathfrak{R}^{16}$.

In verband hiermee vindt men nu gemakkelijk, dat de *singuliere trisecanten een congruentie* (5, 10) vormen, welke 15 singuliere punten F van de vierde orde bezit.

Het oppervlak A^9 heeft nu een drievoudige kegelsnede, σ^2, en 15 drievoudige punten F. In een vlak q bepaalt $[\varrho^7]$ weer een septupel-involutie met twee singuliere punten van de derde orde. In verband hiermee vindt men voor deze congruentie $[\varrho^7]$ dezelfde kenmerkende aantallen als voor de $[\varrho^7]$, die in § 6 is behandeld.

8. Overgaande tot congruenties van *ruimtekrommen* ϱ^6, onderstellen wij vooreerst, dat de oppervlakken van $[\Phi^3]$ drie elkaar kruisende rechten q, q', q'' gemeen hebben. Deze zijn dan *singuliere quadrisecanten* der congruentie $[\varrho^6]$; dientengevolge gaan de krommen ϱ^6 (geslacht *één*) door *zes fundamentaalpunten* F.

De krommen ϱ^6, die q in S snijden, vormen weer een monoïde Σ^3. Zij worden afgebeeld door een bundel (q^5), die op q een drievoudig basispunt en in de doorgangen van twee rechten t dubbele basispunten heeft. Tot de basis behooren verder de beelden der 6 punten F en de doorgangen van twee rechten b^* (*singuliere bisecanten*).

De zesde rechte van Σ^3, die door S gaat, is bestanddeel van een *ontaarde kromme* ϱ^6. Zij is de transversaal d van q' en q'' door S; immers door een willekeurig punt van die transversaal gaan ∞^1

oppervlakken Φ^3, die d gemeen hebben en elkaar dus nog doordringen volgens een kromme δ^5 (van geslacht *één*), welke q, q', q'' tot *trisecanten* heeft. De vlakken (dq') en (dq'') snijden Σ^3 ieder volgens een der rechten b^*.

Het regelvlak $\mathfrak{D}^2$, met richtlijnen q, q', q'' bevat alle rechten d, welke de tweede regelschaar vormen. Met een monoïde Σ^3 heeft $\mathfrak{D}^2$ drie rechten d gemeen, waarvan er één door S gaat. Dus liggen op Σ^3 twee krommen δ^5, welke door S gaan. De meetkundige plaats Δ der krommen δ^5 heeft bijgevolg drie dubbelrechten q, q', q''; haar doorsnede met een Σ^3 bestaat verder uit drie krommen δ^5, is dus van den graad 21. Derhalve is Δ *een oppervlak van den graad zeven.*

De figuren (d, δ^5) bepalen op q een verwantschap (3, 2); dus liggen op q vijf punten $D \equiv (d, \delta^5)$. De meetkundige plaats der punten D is dus een *ruimtekromme* $(D)^6$, die elk der rechten q, q', q'' vijfmaal snijdt.

Nu hebben $\mathfrak{D}^2$ en Δ^7 de drie rechten q en de kromme $(D)^6$, dus nog een figuur van den tweeden graad, gemeen. Deze moet uit twee rechten d bestaan; bijgevolg is er een exemplaar van $[\varrho^6]$ dat uit twee rechten d en een kromme δ^4 bestaat. Deze kromme heeft q, q', q'' tot bisecanten en snijdt $\mathfrak{D}^2$ nog in twee punten D.

Door een willekeurig punt P gaan vijf singuliere trisecanten; zij zijn dubbelrechten van Π^7 en $\mathfrak{R}^5$. Deze oppervlakken hebben nog de door P gelegde kromme $\varrho_P{}^6$, de zes parabolische bisecanten PF en drie rechten b gemeen. De rechten b worden bepaald door de punten, welke de rechten q, buiten de kromme ϱ_P^{61}, met den kegel $\mathfrak{N}^6$ gemeen hebben; zij zijn dus *singuliere bisecanten.*

Wordt P op q aangenomen, dan wordt Π^7 vervangen door het samenstel van Σ^3 en een kegel $(b)^4$. *De singuliere bisecanten vormen dus drie congruenties* (1, 4).

De meetkundige plaats der rechten, welke een figuur (ϱ^6, q, q', q'') driemaal snijden, bestaat uit de hyperboloïde $(qq'q'')$, drie regelvlakken $\mathfrak{R}^4$ met drievoudige rechte q, drie regelvlakken $\mathfrak{N}^4$ met dubbelrechten q, q' en het regelvlak der trisecanten van ϱ^6; dit is dus van den graad 16.

Hieruit wordt nu, langs den meer gevolgden weg, afgeleid, dat *de singuliere trisecanten een congruentie* (5, 6) vormen, die zes singuliere punten F der derde orde bezit.

Het oppervlak A^9 heeft drie drievoudige rechten q, q', q''. In een vlak φ bepaalt $[\varrho^6]$ een *sextupelinvolutie met drie singuliere punten der derde orde,* die tevens dubbelpunten zijn van de coïncidentiekromme φ^6. De krommen ϱ^6, die aan φ raken, vormen een Φ^{36} met 12-voudige rechten q, q', q''. Er zijn 48 krommen ϱ^6, die een

vlak *osculeeren*, en 144 krommen, welke *twee vlakken aanraken*.

9. Beschouwen wij thans het geval, dat alle oppervlakken van het net $[\Phi^3]$ een kegelsnede σ^2 en een haar kruisende rechte q gemeen hebben. Elke twee oppervlakken bepalen dan een *ruimtekromme* ϱ^6, welke in zes punten op σ^2, in vier punten op q rust. Een derde oppervlak snijdt ϱ^6 dan nog in acht punten. De congruentie $[\varrho^6]$ bezit dus *acht fundamentaalpunten* F. De krommen ϱ^6 hebben acht schijnbare dubbelpunten, zijn dus van het geslacht *twee*.

De monoïde Σ^3 behoorende bij een punt S der *singuliere quadrisecante* q bevat *een singuliere trisecante* door S. Uit de afbeelding van Σ^3 blijkt, dat de overige vier rechten van Σ^3, door S, *singuliere bisecanten* b^* zijn.

De krommen ϱ^6, welke de singuliere kegelsnede σ^2 in een punt S^* snijden, vormen eveneens een monoïde, Σ^3. Deze krommen worden afgebeeld door een bundel (φ^5), die in de doorgangen der *vier* in S^* samenkomende *singuliere trisecanten* t dubbele basispunten heeft. De enkelvoudige basispunten zijn de beelden der 8 punten F en de doorgang van een *singuliere bisecante* b^*.

De zesde rechte door S^* moet bestanddeel wezen van een *samengestelde* ϱ^6. Zij moet σ^2 en q snijden, behoort dus tot den waaier in het vlak σ van σ^2, die het punt Q van q tot top heeft. Elke straal d van dien waaier is bestanddeel van een ontaarde ϱ^6; immers een willekeurig punt van d bepaalt een bundel (Φ^3), waarvan alle exemplaren door d gaan, dus nog een kromme ϱ^5 gemeen hebben, die σ^2 viermaal, q driemaal snijdt, derhalve vier schijnbare dubbelpunten bezit. Tot de oppervlakken Φ^3 door de figuur $(\sigma^2, q, d, \delta^5)$ behoort het samenstel van het vlak σ en de *hyperboloïde* $\mathfrak{D}^2$ door q en de punten F; deze ontaarde figuur vervangt blijkbaar de bij Q behoorende monoïde. De hyperboloïde $\mathfrak{D}^2$ is de *meetkundige plaats der krommen* δ^5; haar doorgang δ^2 op σ bevat de punten $D \equiv (d, \delta^5)$; alle krommen δ^5 gaan door de vier snijpunten van δ^2 met σ^2.

Uit de beschouwing van de oppervlakken H^7 en $\mathfrak{K}^5$, die door een punt P bepaald worden, volgt gereedelijk, dat P vijf singuliere bisecanten b draagt. Vier van deze rechten rusten op σ^2, de vijfde op q. Elk punt van σ^2 of van q is de top van een door rechten b gevormden kegel van den vierden graad. De *singuliere bisecanten* vormen dus twee congruenties: een *congruentie* (1, 4) met richtlijn q, een *congruentie* (4, 8) met singuliere kromme σ^2.

De singuliere trisecanten t vormen een congruentie, welke acht singuliere punten, F, van de derde orde bezit. De trisecanten van een ϱ^6 vormen een regelvlak $\mathfrak{R}^{12}$. In verband hiermee vindt men dat de rechten t een *congruentie* (4, 6) bepalen.

Daar $[\varrho^6]$ een vlak q ook thans volgens een *sextupelinvolutie* met drie singuliere punten der derde orde snijdt, vindt men voor de hiermee samenhangende kenmerkende getallen dezelfde waarden als in § 8.

10. Een net $[\Phi^3]$, waarvan de exemplaren een kubische ruimtekromme σ^3 (of een ontaarding daarvan) gemeen hebben, bepaalt een congruentie van ruimtekrommen ϱ^6, van het geslacht *drie*, die de singuliere kromme σ^3 achtmaal snijden.[1]) De congruentie bezit dientengevolge *tien fundamentaalpunten* F.

Daar ϱ^6 zeven schijnbare dubbelpunten heeft, wordt σ^3 in elk van haar punten S gesneden door *drie singuliere trisecanten* t. Gebruik makende van de afbeelding der bij S behoorende monoïde Σ^3 vindt men dat de overige drie in S samenkomende rechten van Σ^3 *singuliere bisecanten* b^* zijn.

Door een willekeurig punt P gaan zeven singuliere bisecanten b. Elk punt van σ^3 is top van een door rechten b gevormden kegel van den vierden graad. Hieruit volgt, dat *de singuliere bisecanten een congruentie* (7, 12) vormen.

De *singuliere trisecanten* vormen een *congruentie* (3, 6) met tien singuliere punten, F, van de derde orde.

De kenmerkende getallen, die met het oppervlak A^9 samenhangen, hebben dezelfde waarden als bij de reeds besproken congruenties $[\varrho^6]$.

11. De oppervlakken van een net $[\Phi^3]$, welke een vlakke kromme σ^3 gemeen hebben, bepalen een congruentie van *ruimtekrommen* ϱ^6, van het geslacht *vier*, welke *twaalf fundamentaalpunten* F bezit.

Daar ϱ^6 nu zes schijnbare dubbelpunten heeft, draagt elk punt S der singuliere kromme σ^3 *twee singuliere trisecanten*.

Tot de oppervlakken Φ^3 door een figuur (σ^3, ϱ^6) behoort een exemplaar bestaande uit het vlak σ van σ^3 en een hyperboloïde; ϱ^6 is dus de volledige doorsnede van een hyperboloïde met een kubisch oppervlak. In verband hiermee vormen de krommen ϱ^6, die σ^3 in een punt S snijden, een *hyperboloïde* Σ^2, door de punten F. De oppervlakken Σ^2 vormen een bundel[2]), met *basiskromme* β^4,

[1]) Wordt σ^3 vervangen door een kegelsnede c^2 en een haar snijdende rechte s, dan ziet men gemakkelijk in, dat elke ϱ^6 vijf punten met σ^2 en drie punten met s gemeen heeft.

[2]) Het net $[\mathfrak{b}^3]$ kan voorgesteld worden door de vergelijking

$$a_x{}^3 + \lambda\,(a_x{}^2 + b_x{}^2\,x_4) + \mu\,(a_x{}^3 + c_x{}^2\,x_4) = 0.$$

Door een punt van $x_4 = 0$ gaat de bundel, waarvoor $1 + \lambda + \mu = 0$ is. Hij bestaat dus uit het vlak $x_4 = 0$ en den bundel $\lambda\,(b_x{}^2 - c_x{}^2) - c_x{}^2 = 0$, met basiskromme $b_x{}^2 = 0$, $c_x{}^2 = 0$.

welke in σ een bundel van kegelsneden ϱ^2 bepaalt. Elk punt van het vlak σ draagt dus een *figuur bestaande uit een ϱ^2 en de kromme β^4*.

De doorsnede van σ met het bij de rechte l behoorend oppervlak A bestaat uit de dubbelkromme σ^3 en de door l gesneden kegelsnede ϱ^2; dus is A van den *achtsten graad*.

Twee oppervlakken A^8 hebben de singuliere kromme σ^3, de kromme β^4 en acht krommen ϱ^6 gemeen.

De *sextupelinvolutie*, welke $[\varrho^6]$ in een vlak φ bepaalt, heeft *drie* in een rechte s gelegen *singuliere punten S van de tweede orde* en (in de doorgangen van β^4) *vier singuliere punten der eerste orde*, die door de paren van een op s gelegen involutie tot zestallen worden aangevuld.

Elke trisecante t van een ϱ^6 is trisecante van ∞^1 krommen der congruentie, en in het bijzonder van een figuur (ϱ^2, β^4). De *congruentie der singuliere trisecanten* is dus identiek met de congruentie der koorden van β^4, is derhalve een (2,6).

De kegel, welke een ϱ^6 uit een van haar punten projecteert, heeft met σ^3 de 6 snijpunten der beide krommen gemeen; de overige 9 punten bepalen ieder een singuliere bisecante b.

Het bij een punt S van σ^3 behoorend oppervlak H^7 bestaat uit Σ^2, het vlak σ (waarvan elke rechte singuliere bisecante is) en een kegel $(b)^4$. Bijgevolg vormen *de singuliere bisecanten b een congruentie* (9, 12).

Een vlak φ bevat een kromme φ^5, als meetkundige plaats der raakpunten van krommen ϱ^6. Daar φ^5 met A^8, buiten σ^3, 34 punten gemeen heeft, vormen de krommen ϱ^6, die φ raken, een Φ^{34}, welke door φ nog in een kromme φ^{24} wordt gesneden. Omdat φ^5 door een willekeurige Σ^2 in 10 punten wordt gesneden, is σ^3 tienvoudige kromme van Φ^{34}; dus heeft φ^{24} drie achtvoudige punten S. Hieruit volgt dan verder, dat φ^5 en φ^{24}, buiten de punten S, 96 punten gemeen hebben, zoodat φ door 48 krommen ϱ^6 wordt *geosculeerd*.

Daar φ^5 met Ψ^{34} buiten σ^3 140 punten gemeen heeft, zijn er 140 krommen ϱ^6, die *twee vlakken aanraken*.

De bilineaire congruenties van ruimtekrommen ϱ^5 en ϱ^4, welke door netten van kubische oppervlakken worden bepaald heb ik beschouwd in mededeelingen opgenomen in deel XXIII, bl. 1226 en bl. 1320 en in deel XXII, bl. 756 en bl. 1069, van deze *Verslagen*. De congruentie van kubische ruimtekrommen, welke door een $[\Phi^5]$ wordt bepaald, werd uitvoerig behandeld door Stuyvaert (Bull. Acad. de Belgique, 1907, p. 470—514).

Wiskunde. — De Heer JAN DE VRIES biedt een mededeeling aan van den Heer CHS. H. VAN OS over: *„Toegevoegde punten bij een complex van quadratische oppervlakken."*

(Mede aangeboden door den heer W. KAPTEYN.)

Zij gegeven een drievoudig oneindig lineair stelsel (*complex*) van quadratische oppervlakken Φ^2. De oppervlakken, die door een punt P gaan, vormen een net en hebben nog *zeven* andere punten Q gemeen. Voegen wij deze aan P toe, dan krijgen wij een verwantschap, die hier beschouwd zal worden.

§ 1. Wij bewijzen eerst de stelling: Iedere rechte l, die twee toegevoegde punten P en Q verbindt, bevat een involutie van paren toegevoegde punten. Elke bundel van den complex toch heeft met het door P en Q bepaalde net één Φ^2 gemeen, en snijdt l dus volgens een involutie, die het puntenpaar P,Q bevat. Hebben twee bundels één Φ^2 gemeen („*snijden*" zij elkaar, zooals wij kortheidshalve zullen zeggen), dan hebben de bijbehoorende involuties nog één puntenpaar gemeen, en vallen dus samen. Snijden de twee bundels elkaar niet, dan kan men een derden aanbrengen, die elk van hen snijdt, en ziet dus, dat de involuties ook dan samenvallen. Alle bundels snijden dus l volgens dezelfde involutie, elk puntenpaar daarvan bepaalt dus oneindig veel bundels, zondert dus een net uit den complex af, waarmee het gestelde bewezen is.

§ 2. Bepalen wij de meetkundige plaats der punten P, die met een hunner toegevoegde punten samenvallen. Hiertoe bepalen wij het aantal dier punten gelegen op de doorsnede ϱ^4 van twee Φ^2 van den complex. De achttallen toegevoegde punten op ϱ^4 worden op ϱ^4 uitgesneden door de Φ^2 van een bundel (Φ^2) uit den complex. Nu bevat een bundel (Φ^2) *zestien* Φ^2, die een biquadratische ruimtekromme van de eerste soort raken; men ziet dit gemakkelijk in, door de kromme in een scheeve vierzijde te laten ontaarden, waarvan dan elke der zijden aan twee Φ^2 raakt, terwijl door elk hoekpunt één Φ^2 gaat, die dubbel geteld moet worden.[1]) Het aantal der op ϱ^4 gelegen punten P bedraagt dus 16, hun meetkundige plaats is dus een *oppervlak van den vierden graad*, Δ^4.

§ 3. Wat is de meetkundige plaats der punten Q, als P een rechte l doorloopt?

[1]) Zie bv. ZEUTHEN, *Lehrbuch der abzählenden Methoden der Geometrie*, Teubner 1914.

Een Φ^2 van den complex snijdt l in twee punten P, en bevat dus ook de 14 daaraan toegevoegde punten Q; de meetkundige plaats dezer punten is dus een *kromme van den zevenden graad*, ϱ^7. Deze heeft met l de vier snijpunten van l en Δ^4 gemeen.

Een vlak V door l snijdt ϱ^7 buiten l nog in 3 punten Q, die elk aan een punt P van l zijn toegevoegd. De 3 verbindingslijnen PQ, die wij door g_1, g_2 en g_3 zullen aanduiden, bevatten elk een involutie van toegevoegde punten.

De meetkundige plaats der punten P van V, waarvoor een der toegevoegde punten Q in V ligt, bestaat uit deze rechten en uit de doorsnede c^4 van V met Δ^4. Nu is deze meetkundige plaats de doorsnede van V met het oppervlak der punten Q, die aan de punten P van V zijn toegevoegd; dit is dus een *oppervlak van den zevenden graad*, Φ^7.

Men vindt dezen graad ook gemakkelijk uit het aantal snijpunten met een ϱ^4 van den complex; deze toch snijdt V in 4 punten P, bevat dus 28 punten Q, die daaraan toegevoegd zijn.

De verbindingslijnen van toegevoegde punten vormen blijkbaar een congruentie (7,3).

§ 4. Is de rechte l een der in § 1 beschouwde rechten PQ, dan zal een Φ^2 van den complex de rechte l in twee toegevoegde punten snijden, dus slechts 6 punten bevatten, die aan punten van l zijn toegevoegd. De meetkundige plaats dier punten is dus een *kubische ruimtekromme*, ϱ^3. De kromme ϱ^7 is hier vervangen door het samenstel van l en de tweemaal te tellen ϱ^3. Deze snijdt l in twee der vier punten welke l met Δ^4 gemeen heeft; de twee andere zijn de dubbelpunten der op PQ gelegen involutie.

Brengen wij door PQ een vlak V, waarin PQ dus de rol der rechte g_1 vervult. Dit snijdt ϱ^3 nog in een punt R buiten g_1; de verbindingslijnen van R met de beide daaraan toegevoegde punten op g_1 moeten de rechten g_2 en g_3 zijn. Wij zien dus, dat de drie snijpunten van g_1, g_2 en g_3 onderling zijn toegevoegd, en dat elk vlak V *één drietal toegevoegde punten bevat.*

Een ϱ^4 van den complex door twee op g_1 gelegen toegevoegde punten snijdt Φ^7 verder in de 6 daaraan toegevoegde punten en in de 14 punten, toegevoegd aan zijn beide andere snijpunten met V. Daar het totale aantal snijpunten 28 moet wezen, zijn de 6 eerstgenoemde punten dubbelpunten van Φ^7. De drie ϱ^3, die bij g_1, g_2 en g_3 behooren, zijn dus *dubbelkrommen van* Φ^7.

Een ϱ^4 door de drie snijpunten van g_1, g_2 en g_3 snijdt Φ^7 verder in de 5 daaraan toegevoegde punten en in de 7 punten, toegevoegd

aan het vierde snijpunt van ϱ^4 en V. Gemakkelijk volgt hieruit dat de vijf genoemde punten *drievoudige punten van* Φ^7 zijn.

§ 5. Ligt P op Δ^4, dan valt een der toegevoegde punten met P samen. Is R een der andere, dan kan men naar de meetkundige plaats van R vragen.

Een ϱ^4 van den complex snijdt Δ^4 in 16 punten, bevat dus de $16 \times 6 = 96$ daarbij behoorende punten R; die meetkundige plaats is dus een *oppervlak van den* 24sten *graad*, Δ^{24}.

Δ^4 en Δ^{24} snijden elkaar in een kromme van den 96^{den} graad; deze zal echter ontaarden:

1°. in de meetkundige plaats der punten P, die met *twee* der aan hen toegevoegde punten samenvallen. Hierlangs *raken* Δ^4 en Δ^{24} elkaar.

2°. in de meetkundige plaats der punten P, die met *één* hunner toegevoegden samenvallen, terwijl nog twee der andere daaraan toegevoegde punten eveneens samenvallen.

§ 6. Om de eerste dezer krommen te vinden, onderzoeken wij de meetkundige plaats der punten R, toegevoegd aan de punten der doorsnede c^4 van V met Δ^4.

Een Φ^2 van den complex snijdt c^4 in 8 punten, bevat dus $8 \times 6 = 48$ punten R, zoodat de meetkundige plaats van R een kromme van den 24sten graad, ϱ^{24}, is.

De kromme ϱ^{24} snijdt V in 24 punten, daarvan liggen 2 op elk der drie rechten g, en deze zijn toegevoegd aan de snijpunten van g met de bijbehoorende ϱ^3; er blijven 18 over, die op c^4 moeten liggen, en in elk waarvan het punt P, dat reeds met Q samenviel, nu ook nog met R samenvalt.

De gezochte meetkundige plaats is dus een *kromme van den achttienden graad*, ϱ^{18}.

§ 7. De zooeven gevonden ϱ^{24} snijdt Δ^4 in 96 punten; 36 hiervan vallen in de zooeven gevonden snijpunten met c^4, de 60 overige liggen op Δ^4, vallen dus met één der toegevoegde punten samen, terwijl van de overige toegevoegden 2 op c^4 samenvallen. Men ziet dus, dat de tweede der in § 5 genoemde krommen werkelijk van den 60^{en} graad is.

§ 8. De Φ^2 van den complex, die door een punt P van Δ^4 gaan, hebben in P een gemeenschappelijke raaklijn t. Daar zij een net vormen, zijn nog twee punten noodig, om een hunner te bepalen.

Wij nemen nu deze punten oneindig dicht bij P, en wel zóó, dat

zij niet met t in één plat vlak liggen. Het aldus bepaalde oppervlak Φ^2 heeft in P twee verschillende raakvlakken, moet dus een *kegel* zijn, die P tot top heeft. Δ^4 *is dus niets anders dan de meetkundige plaats van de toppen der kegels van den complex.*

§ 9. De hier beschouwde involutie I^8 is een bijzonder geval van een I^8, die onderzocht is door Prof. Jan de Vries[1]). Hierbij waren drie willekeurige bundels (Φ^2) gegeven. Door een punt P gaat uit elk hiervan één Φ^2; deze 3 Φ^2 zullen elkaar buiten P nog in 7 punten snijden. Voegen wij deze aan P toe, dan krijgen wij de bedoelde I^8.

De hier boven beschouwde I^8 verkrijgt men, door de 3 bundels zóó aan te nemen, dat zij tot eenzelfden complex behooren; dan bepalen toch de drie door P gaande Φ^2 een net en hebben de basispunten van dit net gemeen.

Bij de meer algemeene I^8 geldt de stelling van § 1 niet; tengevolge daarvan vormen de verbindingslijnen van toegevoegde punten een stralencomplex in plaats van een stralencongruentie.

De meetkundige plaats der coïncidenties is nu een oppervlak van den 8^{en} graad; de aan een rechte l toegevoegde kromme is van den graad 23, het aan een plat vlak V toegevoegde oppervlak is ook van den graad 23. De vraag rijst, hoe de boven verkregen uitkomsten met de eigenschappen dier meer algemeene I^8 samenhangen.

§ 10. Liggen de 3 bundels (Φ^2) in eenzelfden complex, dan kan men ∞^1 bundels (A^2) aanbrengen, die hen alle drie snijden. Beeldt men de Φ^2 van den complex af op de punten eener driedimensionale ruimte, dan worden de (A^2) afgebeeld door de beschrijvenden der regelschaar, die de beelden der gegeven (Φ^2) tot richtlijnen heeft.

Voor een punt P op de basiskromme λ^4 van een (A^2) behooren de drie door P gaande Φ^2 uit de gegeven bundels tot (A^2), hebben dus λ^4 gemeen. *Voor zulk een punt P worden dus de toegevoegde punten Q onbepaald,* wanneer men bij de definitie der I^8 van de drie bundels (Φ^2) uitgaat in plaats van direct van den complex.

Om de meetkundige plaats van P te zoeken, merken wij op, dat de Φ^2 der drie bundels (Φ^2), die tot eenzelfden bundel (A^2) behooren, projectief aan elkaar zijn toegevoegd, zooals uit de genoemde afbeelding onmiddellijk volgt. De basiskrommen λ^4 zijn dus doorsneden van overeenkomstige oppervlakken Φ^2 uit twee projectief gepaarde

[1]) Deze Verslagen deel XXI, bl. 1269.

bundels; hun meetkundige plaats is dus een *oppervlak van den vierden graad*, Ω^4.

§ 11. Laat men de bij de meer algemeene l^8 gegeven bundels (Φ^2) zóó veranderen, dat zij in eenzelfden complex komen te liggen, dan zal het optreden van Ω^4 klaarblijkelijk verschillende ontaardingen veroorzaken.

Daar de aan een punt P van Ω^4 toegevoegde punten onbepaald zijn, zullen zij ook als met P samenvallend beschouwd kunnen worden, en zal dus het oppervlak Δ^8 der coincidenties der algemeene l^8 in Δ^4 en Ω^4 ontaarden.

Een rechte l snijdt Ω^4 in 4 punten, snijdt dus vier λ^4, de in het algemeene geval aan l toegevoegde ϱ^{23} ontaardt dus in de boven gevonden ϱ^7 en die vier λ^4.

Een vlak V door l snijdt ϱ^{23} in 't algemeen in 15 punten buiten l; hiervan liggen nu 12 op Ω^4, die 3 aan 3 aan 4 punten van l zijn toegevoegd. Van de doorsnede van V met het toegevoegde oppervlak Φ^{23} wordt dus de doorsnede met Ω^4 driemaal afgesplitst, en daar deze doorsnede nog eens moet geteld worden als deel der doorsnede met Δ^8, is Φ^{23} ontaard in het boven gevonden oppervlak Φ^7 en in het viermaal getelde oppervlak Ω^4.

§ 12. Op elk der in § 1 beschouwde rechten PQ ligt een involutie van toegevoegde punten, waarvan de dubbelpunten op Δ^4 gelegen zijn. Voegt men deze aan elkaar toe, dan krijgt men een *involutie op* Δ^4. Deze wordt langs anderen weg afgeleid door Sturm (*Die Lehre von den geometrischen Verwandtschaften*, dl. III, blz. 409). Hij toont o. a. aan, dat aldus aan elke vlakke doorsnede c^4 van Δ^4 een ruimtekromme ϱ^6 van den zesden graad en den zestienden rang is toegevoegd.

Scheikunde. — De Heer Schreinemakers biedt eene mededeeling aan over: *„In-, mono- en divariante evenwichten."* I.

1. *Inleiding.*

Als in een evenwicht, opgebouwd uit n stoffen, $n + 2$ phasen optreden, dan is het invariant; samenstelling der phasen, druk en temperatuur zijn dan volkomen bepaald. In een P,T-diagram wordt dit evenwicht door een punt voorgesteld; wij zullen dezen druk en temperatuur P_0 en T_0 noemen.

Daar dit evenwicht in alle opzichten volkomen is bepaald, zoo

kan bij warmtetoevoer of -afvoer of bij eene volumeverandering noch de samenstelling der phasen noch de druk of temperatuur veranderen. Er treedt dan echter eene reactie op, waarbij de hoeveelheden van enkele phasen toe-, die van andere phasen afnemen en eerst als een der phasen verdwenen is, kunnen druk, temperatuur en samenstelling der phasen veranderen.

Zij de samenstelling eener phase F_1 gegeven door de hoeveelheden:

$$(x_1)_1\ (x_2)_1\ (x_3)_1 \ldots (x_{n-1})_1 \text{ en } 1 \text{ of } 1 - (x_1)_1 - (x_2)_1 \ldots (x_{n-1})_1$$

die eener phase F_2 door:

$$(x_1)_2\ (x_2)_2\ (x_3)_2 \ldots (x_{n-1})_2 \text{ en } 1 \text{ of } 1 - (x_1)_2 - (x_2)_2 \ldots (x_{n-1})_2$$

der n komponenten. De samenstellingen der phasen F_3, F_4, ... F_{n+2} drukken wij op dezelfde wijze uit. Tusschen deze $n+2$ phasen trede de reactie:

$$y_1F_1 + y_2F_2 + y_3F_3 + \ldots + y_{n+2}F_{n+2} = 0 \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

op. y_1F_1 beteekent y_1 hoeveelheden der phase F_1, waarvan elke hoeveelheid de boven opgegeven samenstelling heeft; y_2F_2 enz. hebben dezelfde beteekenis. Het is duidelijk dat deze reactiecoefficienten $y_1 \ldots y_{n+2}$ niet alle hetzelfde teeken kunnen hebben. Om reactie (1) te kennen is het niet noodig de $n+2$ reactiecoëfficienten $y_1 \ldots y_{n+2}$ zelf te kennen; de reactie wordt nl. bepaald door hunne $n+1$ verhoudingen.

Uit de voorwaarde, dat bij de reactie de totale hoeveelheid van elk der n komponenten onveranderd blijft, volgen de n betrekkingen:

$$\left.\begin{array}{l} y_1 + y_2 + y_3 + \ldots + y_{n+2} = 0 \\ y_1(x_1)_1 + y_2(x_1)_2 + y_3(x_1)_3 + \ldots + y_{n+2}(x_1)_{n+2} = 0 \\ y_1(x_2)_1 + y_2(x_2)_2 + y_3(x_2)_3 + \ldots + y_{n+2}(x_2)_{n+2} = 0 \\ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \\ y_1(x_{n-1})_1 + y_2(x_{n-1})_2 + y_3(x_{n-1})_3 \ldots + y_{n+2}(x_{n-1})_{n+2} = 0 \end{array}\right\} \quad . \quad . \quad (2)$$

Daar wij ter bepaling van de $n+1$ verhoudingen slechts n voorwaarden hebben, zoo kan men aan (2) en dus ook aan (1) op oneindig vele manieren voldoen, of met andere woorden: de reactie tusschen de $n+2$ phasen van een invariant evenwicht kan op oneindig veel manieren verloopen.

Wij stellen nu de voorwaarde dat het totaalvolume bij de reactie hetzelfde blijft; de reactie is dan „isovolumetrisch". Stelt men de volumina van de bovengenoemde hoeveelheden der phasen F_1, F_2 enz. door v_1, v_2 enz. voor, dan volgt:

$$y_1v_1 + y_2v_2 + y_3v_3 + \ldots + y_{n+2}v_{n+2} = 0 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (3)$$

Wij hebben nu $n+1$ vergelijkingen [nl. de n vergelijkingen (2)

en vergelijking (3)]; de $n+1$ verhoudingen der reactiecoefficienten zijn dus bepaald en dus eveneens het verloop der reactie (1). Wij vinden dus dat eene isovolumetrische reactie tusschen de $n+2$ phasen van een invariant evenwicht volkomen bepaald is.

Wij hadden, in plaats van (3), ook de voorwaarde kunnen stellen, dat de reactie verloopt zonder warmtetoevoer of -afvoer. Daar de entropie dan dezelfde blijft, noemen wij zulke reactie eene „isentropische". Stelt men de entropiëen door η_1, η_2, enz. voor, dan is de voorwaarde

$$y_1\eta_1 + y_2\eta_2 + y_3\eta_3 + \ldots + y_{n+2}\eta_{n+2} = 0 \quad . \quad . \quad . \quad (4)$$

Wij hebben dan weer $n+1$ vergelijkingen, zoodat ook eene isentropische reactie tusschen de $n+2$ phasen van een invariant evenwicht volkomen bepaald is.

Het is duidelijk dat de coefficienten y_1, y_2, enz. in de isovolumetrische reactie (1) anders zijn dan in de isentropische reactie (1). Verder is het ook duidelijk dat men, naargelang de richting der reactie, bij eene isovolumetrische warmte toe- of afvoeren en bij eene isentropische het volume veranderen moet.

Wij denken ons nu bij T_0 en P_0 de $n+2$ phasen $F_1 \ldots F_{n+2}$ bij elkaar; wij doen nu de isovolumetrische of isentropische reactie optreden en deze doorgaan, tot een der phasen verdwijnt. Er ontstaat dan een evenwicht van n komponenten in $n+1$ phasen, dat dus monovariant is. Er kunnen op deze wijze $n+2$ monovariante evenwichten ontstaan. Daar in elk dezer evenwichten één der phasen van het invariante punt ontbreekt, stellen wij ter afkorting een monovariant evenwicht voor door de ontbrekende phase tusschen haakjes te plaatsen. Wij zullen het evenwicht $F_2 + F_3 + \ldots F_{n+2}$ dus door (F_1), het evenwicht $F_1 + F_3 + F_4 + \ldots F_{n+2}$ dus door (F_2) enz. voorstellen. Uit het invariante evenwicht kunnen dus de $n+2$ monovariante evenwichten $(F_1), (F_2), (F_3) \ldots (F_{n+2})$ ontstaan.

Elk monovariant evenwicht bestaat bij eene geheele reeks van temperaturen en bijbehoorende drukken; in een P,T-diagram wordt het dus door eene kurve voorgesteld, die door het invariante punt P_0T_0 gaat. In dit punt snijden elkaar dus $n+2$ kurven. Elk dezer kurven wordt door het invariante punt in twee stukken verdeeld; het eene stelt stabiele, het andere metastabiele toestanden voor. Wij zullen het metastabiele gedeelte altijd stippelen. (Men zie b.v. de fig. 1, waarin deze kurven op dezelfde wijze zijn aangegeven als de evenwichten, die zij voorstellen).

Let men alleen op de stabiele toestanden, dan kan men zeggen:

van een invariant punt van een n-komponenten stelsel gaan $n+2$ monovariante kurven uit.

Om de richting dezer kurven in het P,T-diagram te bepalen kan men gebruik maken van de volgende stellingen[1]): de zich bij een isovolumetrische reactie bij warmtetoevoer vormende systemen bestaan bij hoogere, de zich bij warmteafvoer vormende bestaan bij lagere temperaturen. De zich bij eene isentropische reactie onder volumeafname vormende systemen bestaan bij hoogere, de zich onder volumetoename vormende bestaan bij lagere drukken.

Beschouwen wij thans het evenwicht $(F_1) = F_2 + F_3 + \ldots F_{n+2}$, dat in fig. 1 door kurve (F_1) is voorgesteld, bij eene door het punt a voorgestelde temperatuur T_a en den druk P_a. Bij warmtetoevoer onder constanten druk of bij volumeverandering bij constante temperatuur treedt tusschen deze $n+1$ phasen eene geheel bepaalde reactie op. Schrijven wij deze reactie:

$$y_2 F_2 + y_3 F_3 + \ldots y_{n+2} F_{n+2} = 0. \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (5)$$

De n verhoudingen tusschen de $n+1$ reactiecoefficiënten zijn dan bepaald door de n vergelijkingen (2), waarin men echter alle termen moet weglaten, die op de phase F_1 betrekking hebben [dus y_1, $(x_1)_1$, $(x_2)_1$ enz.]. Wij doen nu reactie (5) optreden tot één der phasen van het evenwicht (F_1) verdwijnt; er ontstaat dan een evenwicht van n phasen, dat dus bivariant is. In het geheel kunnen uit het evenwicht (F_1) $n+1$ bivariante evenwichten ontstaan. Daar in elk dezer evenwichten twee der phasen van het invariante punt ontbreken, stellen wij een bivariant evenwicht voor door de ontbrekende phasen tusschen haakjes te plaatsen. (F_1F_2) stelt dus het evenwicht $F_3 + F_4 + \ldots F_{n+2}$ voor. Uit het evenwicht (F_1) kunnen dus op de boven beschreven wijze de bivariante evenwichten: (F_1F_2), $(F_1F_3) \ldots (F_1F_{n+2})$ ontstaan.

In een bivariant evenwicht kunnen P en T als onafhankelijk veranderlijken worden beschouwd; elk bivariant evenwicht kan dus in het P,T-diagram door de punten van het vlak van dit diagram, dus door een veld worden voorgesteld.

Door elke monovariante kurve (F_1) gaan dus $n+1$ bivariante velden, die uit het evenwicht (F_1) kunnen ontstaan. Elk dezer velden wordt door de kurve (F_1) in twee stukken gedeeld; het eene stuk stelt stabiele, het andere metastabiele toestanden voor. Bepaalt men zich alleen tot de stabiele deelen dezer velden, dan kan men zeggen:

[1]) F. A. H. Schreinemakers. Heterog. Gleichgewichte von H. W. Bakhuis Roozeboom. III^{r}. Men vindt hierin de bewijzen voor ternaire stelsels op pg. 220—221 en 298—301. Deze gelden echter ook voor stelsels van n komponenten.

in een n-komponenten stelsel gaan van elke monovariante kurve $n+1$ bivariante velden uit.

De $n+1$ velden, die in fig. 1 van kurve (F'_1) uitgaan, bevinden zich ten deele aan de eene en ten deele aan de andere zijde van deze kurve; ook is het duidelijk dat zij, die zich aan dezelfde zijde van de kurve bevinden, elkaar bedekken. Hieruit volgt dadelijk dat er bij gegeven P en T verschillende bivariante evenwichten kunnen optreden.

Om te bepalen aan welke zijde der kurve (F_1) zich het stabiele gedeelte van een bivariant veld, b.v. (F_1F_2) bevindt, laten wij reactie (5) zóó verloopen, dat de phase F'_2 uit het evenwicht (F'_1) verdwijnt. Dit kan altijd als de hoeveelheid van F'_2 in het evenwicht (F'_1) klein genoeg is genomen. Doet men deze reactie verloopen onder constanten druk, dan moet men bepalen of daartoe warmte toe- of afgevoerd moet worden; doet men ze verloopen bij constante temperatuur, dan moet men bepalen of het volume toe- of afneemt. Men kan dan de volgende regels toepassen: rechts van de kurve vindt men de bivariante evenwichten, die ontstaan bij warmtetoevoer; links van de kurve, die, welke ontstaan bij warmteafvoer. Boven de kurve vindt men de bivariante evenwichten, die ontstaan onder volumeafname; beneden de kurve, die, welke ontstaan onder volumetoename.

Voor de beteekenis van rechts, links, onder en boven is aangenomen dat de P- en T-as liggen als in fig. 1.

Past men bovenstaande beschouwingen op elk der $n+2$ kurven $(F_1)\ldots(F_{n+2})$ toe, dan krijgt men de verdeeling der $\frac{1}{2}(n+2)(n+1)$ divariante velden tusschen de verschillende kurven om het punt O.

Uit de voorafgaande beschouwingen blijkt het volgende. Kent men de samenstellingen der phasen, die in een invariant punt optreden en de bij de reacties in het spel komende entropie- en volumeveranderingen, dan kan men in het P,T-diagram de van dit punt uitgaande kurven en de verdeeling der bivariante velden bepalen.

2. *Enkele algemeene eigenschappen.*

Wij zullen ons thans de vraag stellen of men aangaande de ligging der kurven en velden ten opzichte van elkaar ook iets kan afleiden, als men alleen de samenstellingen der phasen kent en niet de bij de reacties in het spel komende entropie- en volumeveranderingen.

Voor binaire[1]) en ternaire[2]) stelsels is deze vraag reeds opgelost; de daarbij gevolgde weg [nl. met behulp van de graphische voorstelling van de ψ- en de ζ-functie] is echter niet geschikt om op stelsels met meer komponenten toegepast te worden. De volgende methode is veel eenvoudiger en leidt voor elk willekeurig stelsel steeds tot het doel.

Wij beschouwen een invariant punt met de phasen $F_1, F_2, \ldots F_{n+2}$ en twee der van dit punt uitgaande kurven nl. $(F_1) = F_2 + F_3 + \ldots F_{n+2}$ en $(F_2) = F_1 + F_3 \ldots F_{n+2}$. (zie fig. 1). Tusschen de stabiele deelen dezer kurven strekt zich het veld $(F_1F_2) = F_3 + F_4 + \ldots F_{n+2}$ uit. Beschouwt men alleen stabiele toestanden, dan eindigt dit veld eenerzijds in kurve (F_1), anderzijds in kurve (F_2). Het is nu de vraag in welken der beide hoeken $(F_1)\,O\,(F_2)$ het veld (F_1F_2) zich bevindt nl. in den hoek, die kleiner of in den hoek die grooter is dan 180°. Het eerste geval is in fig. 1 geteekend; in het laatste geval zou het veld (F_1F_2) zich over de metastabiele deelen der kurve (F_1) en (F_2) uitstrekken. Wij noemen den hoek van het veld (F_1F_2) in het punt O den veldhoek van (F_1F_2); men kan nu aantoonen: „een veldhoek is altijd kleiner dan 180°."

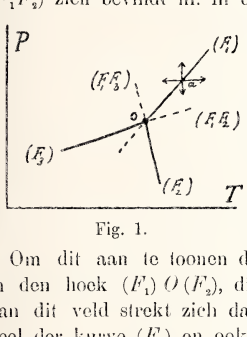


Fig. 1.

Om dit aan te toonen denken wij ons in fig. 1 het veld (F_1F_2) in den hoek $(F_1)\,O\,(F_2)$, die grooter is dan 180°. Het stabiele deel van dit veld strekt zich dan aan beide zijden van het metastabiele deel der kurve (F_1) en ook van (F_2) uit. Dit is nu in strijd met de eigenschap, dat het stabiele gedeelte van elk veld, dat uit eene kurve ontstaan kan, zich slechts aan ééne zijde dier kurve bevindt. Hieruit volgt dus dat de veldhoek kleiner dan 180° moet zijn.

Wil men in fig. 1 dus het veld (F_1F_3) teekenen, dan zal dit zich moeten bevinden in den hoek $(F_1)\,O\,(F_3)$, die kleiner is dan 180°. Daar in fig. 1 (F_3) en (F_2) aan verschillende zijden van (F_1) geteekend zijn, vallen de velden (F_1F_3) en (F_1F_2) buiten elkaar; hadden wij (F_2) en (F_3) aan dezelfde zijde van (F_1) genomen, dan zouden beide velden elkaar ten deele bedekken.

Eene andere eigenschap is de volgende: ieder veld, dat zich over het metastabiele of stabiele deel eener kurve (F_p) uitstrekt, bevat de

[1]) F. A. H. Schreinemakers, Z. f. Phys. Chemie **82** 59 (1913) en F. E. C Scheffer, deze Verslagen October 1912.

[2]) F. A. H. Schreinemakers, Die heterogenen Gleichgewichte von Bakhuis Roozeboom III′ 218.

phase F_p, of met andere woorden: elk veld, dat door het stabiele of metastabiele deel eener kurve (F_p) doorsneden wordt, bevat de phase F_p. In een invariant punt treden de $n+2$ phasen $F_1 F_2 \ldots F_{n+2}$ op; rondom dit punt strekken zich dus $\frac{1}{2}(n+2)(n+1)$ bivariante velden uit. In $n+1$ dezer velden ontbreekt de phase F_1 nl. in (F_1F_2), $(F_1F_3)\ldots(F_1F_{n+2})$; in al de andere [nl. in $\frac{1}{2}n(n+1)$ velden] is zij echter aanwezig. Hetzelfde geldt voor elke andere phase.

Wij denken ons nu in fig. 1 de kurven $(F_1), (F_2)\ldots(F_{n+2})$ geteekend. De $n+1$ velden, waarin de phase F_1 niet optreedt, gaan alle uit van het stabiele deel der kurve (F_1); geen enkel dezer velden kan zich dus over het stabiele deel der kurve (F_1) uitstrekken. Breidt een veld zich dus over het stabiele deel der kurve (F_1) uit, dan moet het dus de phase F_1 bevatten.

Daar iedere veldhoek echter kleiner dan 180° is, kan ook geen der $n+1$ velden, waarin de phase F_1 niet optreedt, zich over het metastabiele deel der kurve (F_1) uitbreiden; de velden, die zich over dit deel uitbreiden, bevatten dus alle de phase F_1.

Wij vinden dus: ieder veld, dat zich over het metastabiele of stabiele gedeelte eener kurve (F_p) uitbreidt, bevat de phase F_p.

Men moet hierbij in het oog houden, dat het metastabiele deel eener kurve altijd door een of meer velden bedekt wordt, maar dat dit met het stabiele deel niet altijd het geval is. Verder is het ook wel duidelijk dat het omgekeerde der voorafgaande stelling, nl.: „alle velden, die de phase F_p bevatten, breiden zich over het metastabiele of stabiele deel der kurve (F_p) uit" niet waar behoeft te zijn; dit is alleen altijd in unaire stelsels het geval. Wij komen later op deze en andere eigenschappen nog terug.

Wij zullen thans eene stelling afleiden, die voor de bepaling van de ligging der kurven ten opzichte van elkaar van groot belang is. Wij nemen, om de gedachten te bepalen, een invariant punt met de phasen F_1, F_2, F_3, F_4 en F_5 en beschouwen de van dit punt uitgaande kurve $(F_1) = F_2 + F_3 + F_4 + F_5$. Tusschen de vier phasen van dit evenwicht treedt bij warmtetoevoer of -afvoer of bij volumeverandering eene reactie op, die, zoo als wij boven gezien hebben, door de samenstellingen der phasen volkomen bepaald is. Zij deze reactie b.v.:

$$F_2 + F_3 \rightleftarrows F_4 + F_5 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (6)$$

Van de kurve (F_1) gaan dus vier bivariante velden uit nl. $F_2F_3F_4$, $F_2F_3F_5$, $F_2F_4F_5$ en $F_3F_4F_5$. Uit (6) volgt dat de velden $F_2F_3F_4$ en $F_2F_3F_5$ aan de eene zijde en de velden $F_2F_4F_5$ en $F_3F_4F_5$ aan de andere zijde van kurve (F_1) liggen. Wij schrijven dit:

$$\left.\begin{array}{l} F_2 + F_3 \rightleftarrows F_4 + F_5 \\ F_2\,F_3\,F_4 \mid F_2\,F_4\,F_5 \\ F_2\,F_3\,F_5 \mid F_3\,F_4\,F_5 \end{array}\right\} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (7)$$

Kenden wij nu de bij reactie (6) optredende entropie- en volumeveranderingen, dan konden wij, zooals boven gezien, aangeven aan welke zijde (nl. rechts, links, boven of beneden) van kurve (F_1) zich elk dezer velden uitstrekt. Nu dit niet het geval is weten wij alleen dat de velden, die in (7) rechts van de verticale lijn staan, aan de eene en die, welke links van deze lijn staan, aan de andere zijde van (F_1) liggen. Elk der vier velden wordt, behalve door kurve (F_1), ook nog door eene andere kurve begrensd, nl. het veld $F_2\,F_3\,F_4$ door (F_5), $F_2F_3F_5$ door (F_4), $F_2F_4F_5$ door (F_3) en $F_2F_4F_5$ door (F_2). Bedenkt men nu dat elke veldhoek kleiner dan 180° is, dan is het duidelijk dat de kurven (F_5) en (F_4) aan de eene en de kurven (F_3) en (F_2) aan de andere zijde van kurve (F_1) liggen. Wij stellen dit in het vervolg op de volgende wijze voor:

$$F_2 + F_3 \rightleftarrows F_4 + F_5 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (8)$$

$$(F_2)\,(F_3) \mid (F_1) \mid (F_4)\,(F_5) . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (9)$$

Dit beteekent: als tusschen de phasen van kurve (F_1) reactie 8 optreedt, dan liggen de kurven (F_2) en (F_3) aan de ééne en de kurven (F_4) en (F_5) aan de andere zijde van kurve (F_1).

Daar de voorgaande beschouwingen geheel algemeen gelden, vinden wij het volgende. Kent men van een n-komponentenstelsel de samenstellingen der $n+1$ phasen eener kurve (F_1), dan is ook de reactie tusschen deze $n+1$ phasen $(F_2), (F_3) \ldots (F_{n+2})$ bekend. Met behulp dezer reactie kan men de kurven $(F_2), (F_3) \ldots F_{n+2}$ zoo in twee groepen verdeelen, dat de eene groep aan de eene zijde en de andere groep aan de andere zijde van kurve (F_1) ligt.

Daar men op dezelfde wijze met elk der andere kurven kan handelen, zoo vinden wij:

Kent men de samenstellingen der $n+2$ phasen $F_1, F_2, \ldots F_{n+2}$, die in een invariant punt optreden, dan kan men ten opzichte van elk der kurven $(F_1), (F_2) \ldots (F_{n+2})$ de $n+1$ overblijvende kurven zóó in twee groepen verdeelen, dat de eene groep aan de ééne en de andere groep aan de andere zijde der beschouwde kurve ligt.

Wij zullen bovenstaanden regel thans op enkele gevallen toepassen om de ligging der verschillende kurven ten opzichte van elkaar af te leiden. Om de besprekingen te vereenvoudigen zullen wij in plaats van „aan de eene" en „aan de andere zijde" van eene kurve „rechts" en „links" van eene kurve onderscheiden. Wij denken ons

daartoe dat wij in het invariante punt op deze kurve staan met het gezicht naar het stabiele en met den rug naar het metastabiele deel. In fig. 1 ligt (F_2) dus rechts en (F_3) links van (F_1); (F_3) ligt rechts en (F_1) links van (F_2); (F_1) ligt rechts en (F_2) links van (F_3).

3. *Unaire systemen.*

In een invariant punt van een unair stelsel treden drie phasen: F_1, F_2 en F_3 op; het punt is dus een tripelpunt. Van dit punt gaan de drie kurven (F_1), (F_2) en (F_3) uit; verder treden de drie velden van F_1, F_2 en F_3 op. Uit onze vorige beschouwingen volgt dadelijk de bekende eigenschap: het veld van F_1 bedekt het metastabiele deel van kurve $(F_1) = F_2 + F_3$, het veld van F_2 bedekt het metastabiele deel van kurve $(F_2) = F_1 + F_3$ en het veld van F_3 bedekt het metastabiele deel van kurve $(F_3) = F_1 + F_2$.

4. *Binaire systemen*[1]).

In een invariant punt van een binair systeem treden vier phasen op; dit punt is dus een quadrupelpunt. Laat men, zooals wij in het vervolg zullen doen, bij de notatie de letter F weg en behoudt men alleen den index, dan kan men deze phasen: 1, 2, 3 en 4 noemen. Van dit quadrupelpunt gaan de vier kurven (1), (2), (3) en (4) uit; verder vindt men $\frac{1}{2}(n+2)(n+1) = 6$ velden nl. 12, 13, 14, 23, 24 en 34.

Wij noemen de beide komponenten, waarmit het binaire stelsel opgebouwd is, A en B; de vier phasen kunnen dan voorgesteld worden door vier punten eener lijn AB. In fig. 2 is aangenomen dat elke phase de beide komponenten bevat; het is echter duidelijk dat F_1 ook de stof A en F_4 de stof B kan voorstellen.

Wij zullen nu met behulp der vroegere regels de ligging der vier kurven ten opzichte van elkaar afleiden. Daar F_2 tusschen F_1 en F_4 ligt (fig. 2), zoo vinden wij:

$$2 \rightleftarrows 1 + 4 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (10)$$

$$(2)\ |(3)|\ (1)\ (4) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (11)$$

Daar F_3 tusschen F_2 en F_4 ligt, zoo volgt:

$$3 \rightleftarrows 2 + 4 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (12)$$

$$(3)\ |(1)|\ (2)\ (4) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (13)$$

Wij teekenen nu in een P,T-diagram (fig. 2) geheel willekeurig

[1]) Voor eene andere afleiding zie men ook F. A. Schreinemakers (l.c.) en F. E. C. Scheffer (l.c.).

de twee kurven (1) en (3); om de gedachten te bepalen teekenen wij (3) links van (1). Wij bepalen nu eerst de ligging van (2). Uit verg. 11 blijkt, dat de kurven (1) en (2) aan verschillende zijden van (3) liggen; daar (1) rechts van (3) is genomen moet (2) dus links van (3) liggen. Uit verg. 13 blijkt dat de kurven (2) en (3) aan verschillende zijden van (1) liggen; daar (3) links van (1) is genomen, moet (2) dus rechts van (1) liggen.

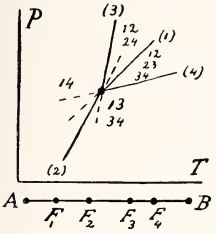


Fig. 2.

Wij vinden dus: kurve (2) ligt links van (3) en rechts van (1); zij ligt dus, zooals in fig. 2 geteekend, tusschen de metastabiele deelen van (1) en (3).

Wij bepalen nu de ligging van (4). Uit verg. 11 blijkt dat (1) en (4) aan dezelfde zijde van (3) liggen; (4) ligt dus rechts van (3). Uit verg. 13 blijkt dat (3) en (4) aan verschillende zijden van (1) liggen; (4) ligt dus rechts van (1).

Wij vinden dus: kurve (4) ligt rechts van (1) en (3); zij ligt dus, zooals in fig. 2 ook geteekend, tusschen het stabiele deel van (1) en het metastabiele van (3).

Uit fig. 2 volgen ook nog de betrekkingen:

$2 \rightleftarrows 1 + 3$ . . . . (14) $\qquad 3 \rightleftarrows 1 + 4$ . . . . (16)

en

(2) |(4)| (1)(3) . . . (15) $\qquad$ (3) |(2)| (1)(4) . . . (17)

Daar de ligging der kurven ten opzichte van elkaar in fig. 2 reeds bepaald is, hebben wij de betrekkingen 14—17 niet meer noodig; zij kunnen echter ter bevestiging dienen. Volgens (15) moeten (1) en (3) aan de ééne en (2) aan de andere zijde van (4) liggen; volgens (17) liggen (1) en (4) aan de ééne en (3) aan de andere zijde van (2). Men ziet dat dit met fig. 2 in overeenstemming is.

Wij vinden dus den volgenden regel:

noemt men, van den eenen komponent uit naar den anderen gaande, de phasen, die in een quadrupelpunt optreden F_1, F_2, F_3 en F_4 dan is, als men zich in het P,T-diagram om het quadrupelpunt heen beweegt, de volgorde der kurven 1, 3, 2, 4 of omgekeerd.

Bij bovenstaande afleiding hebben wij aangenomen dat kurve (3) links van (1) ligt; neemt men (3) rechts van (1), dan vindt men dezelfde volgorde.

Wij zullen thans de ligging der 6 bivariante velden opzoeken. Van kurve $(1) = 2 + 3 + 4$ gaan de velden 23, 24 en 34 uit. Het

veld 23 strekt zich tusschen de kurven (1) en (4) uit; het is in fig. 2 door 23 aangegeven. Het veld 24 ligt tusschen de kurven (1) en (3); het veld 34 ligt tusschen de kurven (1) en (2) en strekt zich dus over kurve (2) uit. [fig. 2]. [Men bedenke hierbij dat elke veldhoek kleiner dan 180° is].

Handelt men op dezelfde wijze met de velden, die van de kurven (2), (3) en (4) uitgaan, dan vindt men eene veldverdeeling als in fig. 2.

Wij hebben vroeger afgeleid: elk veld, dat zich over het stabiele of metastabiele deel van kurve (F_p) uitstrekt, bevat de phase F_p. Men ziet in fig. 2 dezen regel bevestigd. Het metastabiele deel van kurve (1) doorsnijdt het veld 14, het stabiele deel dezer kurve het veld 12; beide velden bevatten de phase 1. Het metastabiele deel van kurve (2) doorsnijdt de velden 12 en 24, die beide de phase 2 bevatten; het metastabiele deel van kurve (3) doorsnijdt de velden 13 en 34, die beide de phase 3 bevatten. Het metastabiele deel van kurve (4) doorsnijdt het veld 14, het stabiele deel dezer kurve wordt door het veld 34 bedekt; beide velden bevatten de phase 4.

Uit de voorafgaande beschouwingen blijkt het volgende. In alle binaire systemen is de verdeeling en onderlinge ligging der kurven en velden, die van een quadrupelpunt uitgaan, steeds dezelfde; zij kan door fig. 2 voorgesteld worden.

(*Wordt vervolgd*).

Scheikunde. — De heer Schreinemakers biedt, mede namens Mej. W. C. de Baat, eene mededeeling aan over: „*Verbindingen van het arsenigzuuranhydrid*". II.

a. Inleiding.

Door Rüdorff[1]) en anderen zijn verbindingen bereid van het As_2O_3 met halogeniden van het kalium, natrium en ammonium. Deze verbindingen werden verkregen door oplossingen van arsenieten (nl. oplossingen van As_2O_3 in een base) met het overeenkomstige halogenide te behandelen.

Rüdorff beschrijft de verbinding $As_2O_3 . NH_4Cl$, die wij ook hebben gevonden; hij beschrijft ook de verbinding $(As_2O_3)_2 . KCl$. die wij niet hebben gevonden.

Om deze verbindingen te krijgen hebben wij echter op eene geheel andere wijze gewerkt; wij brachten daartoe water, As_2O_3 en het

[1]) Fr. Rüdorff. Ber. **19** 2668 (1886), **21** 3051 (1888).

halogenide te zamen, dus zonder het As_2O_3 eerst in een base op te lossen. Wij hadden dus te maken met evenwichten in de ternaire systemen: water-As_2O_3-halogenid.

Bij de beoordeeling der uitkomsten moet men natuurlijk in het oog houden, dat nooit de mogelijkheid buiten gesloten is, dat er behalve de opgetreden verbindingen nog andere bestaan kunnen, ja zelfs dat de opgetreden verbindingen slechts metastabiel zijn.

b. Het stelsel: $H_2O - As_2O_3 - KCl$ bij 30°.

In dit stelsel treden bij 30° als vaste phasen op de beide komponenten As_2O_3 en KCl en verder eene verbinding, die wij D zullen noemen. De samenstelling van deze verbinding is met behulp van de restmethode bepaald, maar is niet nauwkeurig bekend; zeker is het echter, dat zij niet de samenstelling: $(As_2O_3)_2\,KCl$ heeft; zij is ongeveer $(As_2O_3)_6(KCl)_5$ of $(As_2O_3)_5(KCl)_4$; wij komen verder nog hierop terug.

In fig. 1. waarin het punt Z de komponent KCl aangeeft, is de isotherme van 30° schematisch voorgesteld; deze isotherme bestaat uit drie takken;

ab stelt de oplossingen voor, verzadigd met As_2O_3
bc „ „ „ „ „ „ D
cd „ „ „ „ „ „ KCl.

De samenstelling der oplossing *b*, die met $As_2O_3 + D$ verzadigd is, is niet bepaald. Uit tabel I blijkt, dat haar KCl-gehalte tusschen 10,37 en 11.22 % en dat haar As_2O_3-gehalte iets hooger dan 2.46 % zal zijn. Uit tabel I blijkt verder, dat de oplosbaarheid van het As_2O_3 met stijgend KCl-gehalte der oplossing een weinig toeneemt, nl. van 2.26 % tot ruim 2.46 %; het punt *b* ligt dus iets verder van de zijde *WZ*, dan het punt *a*. Verder blijkt uit tabel I dat de oplosbaarheid van de verbinding D bij toenemend KCl-gehalte der oplossingen afneemt, nl. van ruim 2.46 % tot ongeveer 0.78 % (in tabel I het gemiddelde van n°. 12 en 13); kurve *bc* nadert in fig. 1 dus van *b* uit de zijde *WZ*. Wij zien dus dat de oplosbaarheid van het As_2O_3 door toevoeging van KCl eerst een weinig toeneemt, totdat zich de verbinding D afscheidt, waarna de oplosbaarheid afneemt [van 2.26 % in zuiver water (punt *a*) tot 0.78 % in eene met KCl verzadigde oplossing (punt *c*)].

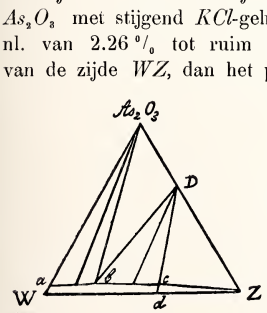


Fig. 1.

Van kurve cd, die de met KCl verzadigde oplossingen voorstelt, zijn, behalve de beide uiteinden c en d, geen andere punten bepaald.

In tabel I vindt men de uitkomsten der verschillende bepalingen vereenigd; alle fleschjes zijn gedurende 3 tot 5 weken in een thermostaat geschud. Ofschoon het As_2O_3 en de verbinding D beide een uiterst fijn poeder vormden, waren zij op het oog toch reeds gemakkelijk te onderscheiden door hun verschillend gedrag bij het bezinken.

TABEL 1.

Samenstelling in gewichtsprocenten bij 30°

	der oplossing		der rest		
N°.	% As_2O_3	% KCl	% As_2O_3	% KCl	vaste phase
1	2.26	0	—	—	As_2O_3
2	2.40	6.58	84.05	1.05	„
3	2.46	10.37	82.48	2.13	„
4	2.10	11.22	36.84	17.07	D
5	1.77	13.59	18.74	15.88	„
6	1.52	15.89	37.45	20.06	„
7	1.34	17.72	32.81	20.62	„
8	1.10	20.67	19.73	21.75	„
9	0.995	22.38	23.53	22.31	„
10	0.898	22.92	11.36	23.12	„
11	0.841	25.23	26.93	24.70	„
12	0.783	26.96	12.23	28.16	D + KCl
13	0.777	27.11	(8)	(32)	D + KCl
14	0	27.2	—	—	KCl

De oplosbaarheid van het KCl in zuiver water (n°. 14 van tabel 1) is niet bepaald, maar overgenomen uit de tabellen van LANDOLT-BÖRNSTEIN.

Zooals uit tabel 1 te zien is, zijn, behalve de samenstellingen van verschillende oplossingen, ook de bij deze behoorende resten bepaald; de tusschen haakjes geplaatste getallen in n°. 13 geven echter de samenstelling van het komplex aan. Om te onderzoeken of er in de

bepalingen misschien analyse- of andere fouten voorkomen, werden verschillende komplexen nauwkeurig afgewogen ; dit komplex moet dan met de hieruit gevormde oplossing en rest op eene rechte lijn liggen. Dit was in dit onderzoek ook steeds het geval.

Trekt men in fig. 1 de conjugatielijnen, die de oplossingen van tak *bc* met de bijbehoorende resten vereenigen, dan gaan deze niet, zooals in fig. 1 geteekend, door hetzelfde punt *D*.

Noemt men het As_2O_3 — en watergehalte eener oplossing Y_l en W_l, die der bijbehoorende rest Y_r en W_r, en noemt men Y_f het As_2O_3-gehalte van het punt *D* (het snijpunt der lijn vloeistof-rest met de zijde $As_2O_3 — W$), dan vindt men :

$$Y_f = Y_r + \frac{Y_r - Y_l}{W_l - W_r} \times W_r.$$

Berekent men met behulp van deze formule Y_f voor de bepalingen 4—11 van tabel 1, dan vindt men achtereenvolgens :

76.29 ; 76.35 ; 75.52 ; 75.45 ; 75.04 ; 77.86 ; 75.65 ; 76.30.

Daar de verbinding $As_2O_3 . KCl$ 72.6 % As_2O_3 en de verbinding $(As_2O_3)_2 KCl$ 84.1 % As_2O_3 bevat, kan het punt *D* dus deze verbinding niet voorstellen ; zij is eerder $(As_2O_3)_6 (KCl)_5$. die 76.1 of $(As_2O_3)_3 (KCl)_4$. die 76.9 % As_2O_3 bevat. Neemt men het gemiddelde der acht bepalingen, dan vindt men 76.08 % As_2O_3, wat met de samenstelling van $(As_2O_3)_6 (KCl)_5$ goed overeenkomt.

Trekt men in fig. 1 de lijn *WD* dan ziet men dat deze niet de verzadigingskurve van *D*, maar die van het As_2O_3 snijdt. De verbinding is in water dus niet zonder ontleding oplosbaar, maar wordt onder afscheiding van As_2O_3 ontleed.

c. Het stelsel : $H_2O — As_2O_3 — NH_4Cl$ bij 30°.

In dit stelsel treden bij 30° als vaste phasen op de beide komponenten As_2O_3 en NH_4Cl en verder eene verbinding *D*. Voor de samenstelling van deze verbinding, die met behulp van de restmethode bepaald is, vonden wij $As_2O_3 . NH_4Cl$.

Men kan de isotherme van 30° in dit stelsel weer schematisch door fig. 1 voorstellen ; het hoekpunt *Z* stelt dan het NH_4Cl en het punt *D* de verbinding $As_2O_3 . NH_4Cl$ voor. De isotherme bestaat dus weer uit drie takken, nl.:

ab, de verzadigingskurve van het As_2O_3
bc, „ „ „ „ $As_2O_3 . NH_4Cl = D$
cd, „ „ „ „ NH_4Cl.

Uit tabel 2 blijkt dat de oplosbaarheid van het A_2O_3, met toenemend NH_4Cl-gehalte der oplossingen, binnen de analysefouten onveranderd blijft. De met $As_2O_3 + D$ verzadigde oplossing (punt *b*),

die 7.08% NH_4Cl bevat, bevat 2.28% As_2O_3, terwijl de waterige verzadigde oplossing (punt a) 2.26% As_2O_3 bevat. Verder blijkt uit tabel 2 dat de oplosbaarheid van de verbinding bij toenemend NH_4Cl-gehalte der oplossingen afneemt; in punt b (N°. 3 in tabel 2) bevat de oplossing nog 2.28% As_2O_3, in de met $NH_4Cl + D$ verzadigde oplossing (punt c; N°. 9 in tabel 2) is het As_2O_3-gehalte echter tot 0.291% gedaald. Het As_2O_3 is in eene verzadigde NH_4Cl-oplossing dus minder oplosbaar dan in eene verzadigde oplossing van KCl.

Van kurve cd, die de met NH_4Cl verzadigde oplossingen voorstelt, zijn slechts de eindpunten c en d bepaald.

In tabel 2 zijn de uitkomsten der bepalingen vereenigd; alle fleschjes zijn gedurende 3 tot 5 weken in een thermostaat geschud. Ook hier zijn het As_2O_3 en de verbinding, ofschoon beide een uiterst fijn poeder vormen, op het oog gemakkelijk te onderscheiden door hun verschillend gedrag bij het bezinken.

TABEL 2.

Samenstelling in gewichtsprocenten bij 30°

der oplossing			der rest		
N°.	% As_2O_3	% NH_4Cl	% As_2O_3	% NH_4Cl	vaste phase
1	2.26	0	—	—	As_2O_3
2	2.29	3.86	82.55	0.34	„
3	2.28	7.08	73.09	6.67	$As_2O_3 + As_2O_3.NH_4Cl$
4	1.31	9.08	44.59	15.90	$As_2O_3.NH_4Cl$
5	0.993	11.76	48.35	17.09	„
6	0.490	21.09	27.43	20.93	„
7	0.432	24.61	47.11	22.14	„
8	0.398	27.18	39.13	23.81	„
9	0.291	29.52	(8)	(35)	$As_2O_3.NH_4Cl + NH_4Cl$
10	0	29.3	—	—	NH_4Cl

De oplosbaarheid van het NH_4Cl in zuiver water (N°. 10 van tabel 2) is niet bepaald, maar uit de tabellen van LANDOLT-BÖRNSTEIN overgenomen; de tusschen haakjes geplaatste getallen (in N°. 9) geven niet de samenstelling der rest, maar die van het complex aan.

Trekt men in fig. 1 de lijn WD, dan ziet men dat zij kurve ab wel, maar bc niet snijdt. De verbinding $As_2O_3 . NH_4Cl$ wordt dus door water onder afscheiding van As_2O_3 ontleed.

d. Het stelsel: H_2O—As_2O_3—$NaCl$.

In dit stelsel treden bij 30° alleen de beide komponenten As_2O_3 en $NaCl$ als vaste stoffen op; eene verbinding hebben wij niet gevonden.

De isotherme kan men schematisch door fig. 2 voorstellen; het hoekpunt Z stelt dan het $NaCl$ voor. De isotherme bestaat dus uit twee takken, nl.:

ab, de verzadigingskurve van het As_2O_3
bc, „ „ „ „ $NaCl$.

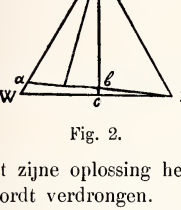


Fig. 2.

Uit tabel 3 blijkt, dat de oplosbaarheid van het As_2O_3, met toenemend $NaCl$-gehalte der oplossingen, afneemt. De verzadigde waterige As_2O_3-oplossing bevat nl. 2.26% As_2O_3, de met $NaCl + As_2O_3$ verzadigde oplossing bevat slechts 1.58% As_2O_3. Daar eene verzadigde oplossing van KCl 0.78% As_2O_3 en eene van NH_4Cl 0.291% As_2O_3 bevat, blijkt dat het As_2O_3 uit zijne oplossing het minst door $NaCl$ en het sterkst door NH_4Cl wordt verdrongen.

In tabel 3 zijn de uitkomsten van de bepalingen vereenigd; alle fleschjes zijn gedurende 3 tot 5 weken in een thermostaat geschud.

TABEL 3.

Samenstelling in gewichtsprocenten bij 30°

	der oplossing		der rest		
No.	% A_2O_3	% NaCl	% A_2O_3	% NaCl	vaste phase
1	2.26	0	—	—	As_2O_3
2	2.18	5.93	(5)	(16)	„
3	2.04	11.49	(10)	(14)	„
4	1.88	16.86	(15)	(12)	„
5	1.71	22.06	74.12	5.90	„
6	1.58	26.17	(30)	(5)	As_2O_3+NaCl
7	0	26.5	—	—	NaCl

De oplosbaarheid van het $NaCl$ in zuiver water (n°. 7 van tabel 3) is uit de tabellen van LANDOLT-BÖRNSTEIN overgenomen; de tusschen haakjes geplaatste getallen geven weer de samenstellingen van komplexen (en dus niet van resten) aan.

(Wordt vervolgd).

Mineralogie. — De Heer A. WICHMANN biedt eene mededeeling aan: *„Over phosphoriet van het eiland Ajawi"*.

Het op 0°.16$^1/_2$′ Z.B., 135°.5′ O.L. ten N.W. van de Schoutenеilanden gelegen eiland Ajawi of Mios Kairoe werd op 15 Februari 1700 door WILLIAM DAMPIER ontdekt. Toen hij tusschen dit eiland en het naburige Aifondi (Mios Korwar) wilde doorzeilen, ontging hij ter nauwernood een schipbreuk. Die gelukkige redding gaf hem aanleiding deze groep de Providence Islands te noemen. [1]) Hoewel in latere tijden dikwijls genoeg gezien, werd Ajawi nimmer door Europeanen bezocht. Toen de Nieuw-Guinea-expeditie van 1903 op weg was naar de Mapia-eilanden, meende zij de gelegenheid niet te mogen laten voorbijgaan, ook dit afgelegen eiland te bezichtigen.

Nadat Aifondi in den ochtend van den 19 Juli met het gouvernements-stoomschip „Zeemeeuw" verlaten was, werd Ajawi na 3$^1/_2$ uur stoomens bereikt. Reeds uit de verte bleek, dat het met bosch bedekte eiland laag was, maar dat het oostelijk gedeelte door rotsen van een grillige gedaante werd gevormd. Op ongeveer 2 K.M. afstand van de zuidkust kwam het schip in 13 vademen ten anker, waarop de jol alle deelnemers naar den zuidwesthoek bracht. Dit nauwelijks 3 M. boven zee zich verheffende gedeelte bestaat uit koraalzand met blokken van koralen, benevens rolstukken van een witten, vrij grofkorreligen en harden, maar poreusen kalksteen, die volgens L. RUTTEN talrijke exemplaren van *Rotalia* bevatten. Zij wijzen erop, dat het gesteente als subrecent moet beschouwd worden. [2]) Overdekt wordt het terrein door een licht bosch, in hoofdzaak bestaande uit ± 16 M. hooge exemplaren van *Pandanus*, waarin enorme vluchten der fraaie Nicobaren-duif (*Caloenas nicobarica*) genesteld zijn. [3]) Menschelijke bewoners waren niet aanwezig en uit de afwezigheid van kokospalmen mag men de gevolgtrekking maken, dat er blijvende nederzettingen nooit voorhanden zijn geweest.

In het oostelijke en noordoostelijke gedeelte des eilands treden vaste kalksteenen voor den dag, die echter van de bovenvermelde afwijken. Zij zijn dicht, witachtig grijs van kleur en bevatten exemplaren van *Globigerina*, zoodat zij misschien van denzelfden ouder-

[1]) A Voyage to New Holland, &c. in the Year 1699. A Collection of Voyages. 3d ed. 3. London 1729, blz. 195. Op de kaart werd Ajawi als Little Providence en Aifondi als Great Providence aangewezen.

[2]) Foraminiferen-führende Gesteine von Niederländisch-Neu-Guinea. Nova Guinea 6. 2. Leiden 1914, blz. 30.

[3]) Maatschappij ter bevordering van het Natuurkundig Onderzoek der Nederlandsche Koloniën. Bulletin No. 46. 1903, blz. 35—36. — H. A. LORENTZ, Eenige maanden onder de Papoea's. Leiden 1905, blz. 201—202.

dom zijn als soortgelijke, eveneens op ten Noorden van Nieuw-Guinea gelegen eilanden aangetroffen gesteenten, die volgens Rutten niet jonger dan oud-mioceen zijn. [1])

Het meest belangrijke gesteente van het eiland vormen echter de bovenvermelde ± 16 M. hooge grillige rotsen, waarvan sommigen ook geïsoleerd in de nabijheid van het ooststrand gevonden worden. Dit tot nu toe in Nederl. Indië onbekende gesteente is een phosphoriet, die groote gelijkenis vertoont met de phosphaten van andere Zuidzee-eilanden. Het is geel- tot roodachtig-bruin van kleur, dicht en vertoont somtijds een pekachtigen glans. Hoekige, geelachtig-witte deelen verleenen aan het gesteente een breccieus karakter. Het soortelijk gewicht bedraagt 2.78 en de hardheid is = 6.

In dunne doorsneden doet zich het gesteente onder het mikroskoop voor als eene lichtgeelachtige structuurlooze, van fijne en onregelmatige spleten doortrokken massa. Sommige gedeelten der preparaten zijn vrij troebel, maar alom verspreid bevinden zich donkere stippels, die oogenschijnlijk van organischen oorsprong zijn. Hoewel amorph vertoont de phosphoriet eene zwakke dubbelbreking, waarbij de interferentiekleuren het ijzergrauw van de eerste orde niet overschrijden. In sommige gedeelten ontwaart men door het phosphaat laagsgewijze opgevulde holten, die geheel aan de vorming der agaten herinneren (fig. 1), een verschijnsel dat in Zuidzee-phosphaten zeer gewoon is [2]).

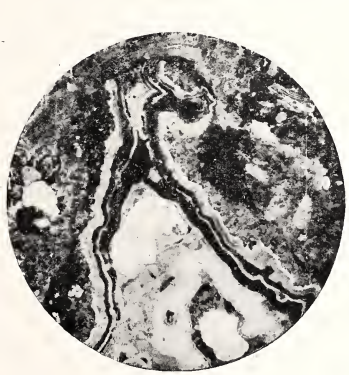


Fig. 1.

[1]) T. a. p. blz. 29—31.

[2]) Carl Elschner. Corallogene Phosphat-Inseln Austral-Oceaniens und ihre Produkte. Lübeck 1913, blz. 55, pl. IIa. Dergelijke phosphaat-agaten worden op het eiland Nauru zelf in vrij groote stukken gevonden (t. a. p. pl. VIIIb).

Eene onvolledige, door Dr. Max Buchner te Heidelberg uitgevoerde analyse gaf het volgend resultaat.

P^2O^5	31.53
CO^2	7.31
Fe^2O^3	2.83
CaO	37.38
MgO	2.17
H^2O tot 110° C. . . .	1.48
H^2O van 110 tot 1250° C.	3.86
onoplosbaar residu . . .	0.19
	86.75

Qualitatief werd nog eene betrekkelijk groote hoeveelheid organische stof en buitendien fluoor en sporen van chloor aangetoond. De samenstelling wijst er op, dat 68.90 % tricalciumphosphaat in het gesteente aanwezig behoort te zijn, hetgeen minder is dan bij de meeste Zuidzee-phosphaten, wier typische vertegenwoordigers 38 à 40 % P^2O^5 bevatten.

Aangezien 31.53 % P^2O^5 voor de vorming van het calciumtriphosphaat 37.37 % CaO vereischen, voor de eveneens aanwezige 7.31 % CO^2, voor het $CaCO^3$ echter niet minder dan 9.30 % CaO gevorderd wordt, is een overschot van phosphorzuur voorhanden, dat niet anders dan aan het magnesium en het ijzer gebonden kan zijn. Verder bleek, dat niet het geheele $CaCO^3$ mechanisch bijgemengd is. Wanneer dit nl. door middel van azijnzuur verwijderd werd, ontwaarde men bij de behandeling met zoutzuur eene zeer merkbare ontwikkeling van kooldioxide, zoodat men stellig met een carbonophosphaat, hetgeen ook de mineralen Dahlliet, Podoliet en Francolieth zijn, te doen heeft. De Nauruïet bevat buitendien, zooals ook de phosphoriet van Ajawi, steeds fluoor.

P. Hambruch geeft als formule voor dit mineraal:

$$3(Ca^3P^2O^8) . CaCO^3 . CaF^2,$$ [1])

C. Elschner daarentegen:

$$x\ Ca^3P^2O^8 + \left\{\begin{matrix} CaO \\ Ca(OH)^2 \\ CaF^2 \end{matrix}\right\},\ \text{waarbij}\ x = 3\ \text{tot}\ 5$$ [2])

Het is echter duidelijk, dat bij de onzuiverheden, die in alle Zuidzee-phosphaten gevonden worden, er vooralsnog niet aan te denken valt eene bevredigende formule te vinden.

[1]) T. a. p. blz. 680.

[2]) Entstehung, Bildung und Lagerung des Phosphats auf Nauru. Zeitschr. Gesellsch. f. Erdkunde. Berlin 1912, blz. 59.

Wat den oorsprong van den phosphoriet van Ajawi betreft, er kan geen twijfel bestaan, dat hij langs denzelfden weg als de overige Zuidzee-phosphaten gevormd werd. Uit de ten dien opzichte gedane onderzoekingen is gebleken, dat die eilanden in vroeger tijd atollen waren of althans lagunes bevatten, waarin de excrementen der guano-produceerende vogels door de atmospherische wateren gespoeld werden. Het door de ontbinding vrijgekomen phosphorzuur werd de aanleiding, dat de de lagunes omgevende koraalkalksteen in phosphoriet veranderd werd. Eene dergelijke metamorphose ondergingen eveneens de op den bodem der lagunes terechtgekomen koraalfragmenten, rolstukken van kalksteen enz., die naderhand tot een vast gesteente gecementeerd werden [1]).

Daar waar dergelijke phosphorieten van koraal-eilanden voor den dag komen, kan dit niet anders, dan door negatieve niveauveranderingen geschied zijn. De rotsen van Ajawi zijn om die redenen te beschouwen als de ruïnes van een oorspronkelijk atoll, dat na de latere opheffing door de golven der zee zijne tegenwoordige gedaante verkregen heeft.

Er dient thans nog de vraag beantwoord te worden, op welke wijze de afwezigheid van phosphoriet op de eilanden van den Indischen Archipel (s. str.) te verklaren is. Ajawi behoort nl. reeds tot het gebied van den Stillen Oceaan en het phosphorietrijke Christmas-eiland (10°25 Z.Br., 105°42′ O.L.) [2]) is wel in den Indischen Oceaan gelegen, maar zijn afstand van de westpunt van Java bedraagt 420 K.M., zoodat het niet meer deel van den Archipel uitmaakt.

Zooals wij gezien hebben, waren de voorwaarden voor de vorming van phosphoriet in de Zuidzee de aanwezigheid van koraaleilanden met lagunes en verder afzettingen van guano. Dat er in den Indischen Archipel ook gedurende het tertiaire tijdvak ruimschoots koraaleilanden aanwezig waren, lijdt geen twijfel. Evenmin is de veronderstelling gewaagd, dat op sommigen daarvan nederzettingen van guano-produceerende vogels gevonden werden. Het komt mij dus waarschijnlijk voor, dat aan de derde voorwaarde — de aan-

[1]) O. Stutzer. Ueber Phosphatlagerstätten. Zeitschrift für praktische Geologie **19**. Berlin 1911, blz. 81—82. — O. Stutzer. Die wichtigsten Lagerstätten der Nichterze **1**. Berlin 1911, blz. 438—440. — Paul Hambruch. Entstehung, Bildung und Lagerung des Phosphats auf Nauru. Zeitschr. Gesellsch. f. Erdkunde. Berlin 1912, blz. 679. — Reeds in 1896 heeft Ad. Carnot (Sur la mode de formation des gites sédimentaires de phosphate de chaux. Compt. rend. Acad. des Sc. **123**. Paris, blz. 724—729) betoogd, dat in het algemeen phosphoriet en phosphaatkrijt als strand- en lagunevormingen te beschouwen zijn.

[2]) Charles W. Andrews. A Monograph of Christmas Island (Indian Ocean). London 1900, blz. 289—291.

wezigheid van lagunes — niet voldaan werd, waaruit zou volgen, dat toentertijd, evenmin als tegenwoordig, atollen voorhanden waren. In ieder geval kunnen zij geene rol van beteekenis gespeeld hebben. Dit klemt alles te meer, wanneer men een blik slaat op den toestand der weinige guano-afzettingen, die in den Indischen Archipel gevonden worden.

Sedert geruimen tijd is het bekend, dat op het Baars-eiland of Kabia, [1]) waarvan de westpunt gelegen is op 6°50′55″ Z.Br. en 122°12′20″ O.L. [2]) guano voorkomt. In 1877 werd een voorloopige concessie voor de exploitatie aangevraagd, maar „bevonden voor geen inwilliging vatbaar te zijn." [3]) Blijkbaar was die afwijzing een uitvloeisel van een door J. Bensbach en G. A. L. W. Sol in het begin van December 1877 ingesteld onderzoek, waarvan het resultaat niet gunstig was. [4]) Desniettemin leest men in een verslag over 1879, dat aan J. H. de Siso en Th. C. Drysdale te Koepang eene concessie voor den tijd van 10 jaren tegen betaling van ƒ 1.— per bouw [7096½ M.²] verleend werd. [5]) Volgens C. C. Tromp werd reeds eene zekere hoeveelheid van die guano naar Engeland verscheept, maar moest de exploitatie wegens den gedrukten markt daarna gestaakt worden. [6])

Toen echter Carl Ribbe in Juli 1882 aan het eiland een bezoek gebracht had, schreef hij, dat „ein durch die tropischen Regengüsse sehr ausgelaugter und deshalb minderwertiger Guano ausgeführt wird." [7]) Eindelijk beschreef Max Weber Kabia als een opgeheven koraalrif, waarvan de rotsen en boomen overdekt waren door een witte laag van excrementen afkomstig van *Sula pisatrix*, *Sula fusca* en *Tachypetes ariël.* [8]).

De tweede vindplaats van guano is bekend geworden door F. H. H. Guillemard, die hem op de nabij de noordpunt van het eiland Lembé (ten O. van de N.O.-punt van het eiland Celebes) gelegen

[1]) Volgens H. D. E. Engelhard is de ware naam Kawi Kawijang. (Het eiland Saleyer. Bijdr. tot de T. L en Vk. (4) **8**. 's Gravenhage 1884, blz. 264).

[2]) J. A. C. Oudemans. Verslag van de bepaling der geographische ligging van punten in Straat Makassar enz. Natuurk. Tijdschr. Ned. Indië. **31**. Batavia 1871. blz. 146 (tabel).

[3]) Jaarboek van het Mijnwezen in Ned. Indië. 1878. **2**. blz. 233.

[4]) J. E. Teysmann. Bekort verslag eener Botanische dienstreis naar het Gouvernement Celebes enz. Natuurk. Tijdschr. v. Ned. Ind. **30**. Batavia 1878, blz. 119.

[5]) Jaarboek van het Mijnwezen. Amsterdam 1879. **2**, blz. 201.

[6]) Tijdschr. voor Nijverheid en Landbouw Ned. Ind. **25**. Batavia 1880, blz. 554.

[7]) Oscar Schneider. Carl Ribbe's Reisen in der Südsee. Deutsche geograph. Blätter **18**. Bremen 1895, blz. 374.

[8]) Maatschappij ter bevordering van het Natuurk. Onderzoek der Nederl. Koloniën. Bulletin N°. 33, 1900, blz 7. — Max Weber, Introduction et description de l'expédition. Siboga-Expeditie. **1**. Leiden 1902, blz. 94.

klippen Batoe Kapal vond, maar voor krijt hield [1]). Zooals echter uit het onderzoek van Sidney J. Hickson is gebleken, waren die uit kalksteen bestaande klippen door een dunne laag guano overdekt, die uit de verte gezien op krijt geleek. [2])

De derde en laatste vindplaats werd door J. J. Pannekoek van Rheden op Poeloe Batoe, een eilandje nabij Poeloe Seraja ketjil, bewesten Flores, opgespoord [3]). De guano vormt aldaar slechts eene dunne, over een oppervlak van eenige aren, verspreide laag, waarvan de hoeveelheid op slechts een honderdtal kubieke meters geschat werd. [3])

Uit de beschrijving, althans van de twee eerstgenoemde plaatsen, blijkt, dat de guano uitgeloogd was, d.w.z. een niet onbelangrijk gedeelte der phosphorzuur was in de zee terechtgekomen, waardoor de vorming van phosphoriet, zooals onder gelijke omstandigheden in elk mousson-gebied, voorkomen werd.

Voor een dergelijk lot zullen de in hoofdzaak van vleermuizen afkomstige guanolagen in kalksteengrotten bewaard blijven. De hoeveelheid dezer vormingen is echter doorgaans zeer gering, zooals uit het volgend overzicht blijken zal.

In de Z. en O. afdeeling van Borneo zijn vooral bekend de grotten van den berg Hapoe, waarin de aanwezige guanolaag eene dikte van minstens 2 M. bereikt. De in de grotten van den berg Lampinet aanwezige hoeveelheid guano werd zelf op 10000 tons geschat. [4]) Verre overtroffen wordt zij echter door die van de grotten van Gomanton aan de Kinabatangan-rivier in Britisch Noord-Borneo, waar volgens het zeggen de dikte der guanolaag 50 feet bedraagt. [5])

De bodem der talrijke kalksteengrotten in Sarawak is eveneens doorgaans met een laag van vleermuizen- en vogelguano, somtijds

---

[1]) The Cruise of the *Marchesa* to Kamschatka and New Guinea. **2**. 2d ed. London 1889, blz. 333.

[2]) Omzwervingen in Noord Celebes. Tijdschr. Ned. Aard. Genootsch. (2) **4**. M. U. A. 1887, blz. 135. — A Naturalist in Celebes. London 1889, blz. 33.

[3]) Overzicht van de geographische en geologische gegevens verkregen bij de Mijnbouwkundige-geologische verkenning van het Eiland Flores in 1910 en 1911. Jaarboek van het Mijnwezen **40**, 1911. Batavia 1913, blz. 226.

[4]) P. J. Maier, Scheikundig onderzoek van Vogelmest, afkomstig uit de grotten van den Goenoeng Hapoe in de afdeeling Riam Kanan en Kiwa (Zuid- en Ooster-afdeeling van Borneo). Natuurk. Tijdschr. Ned. Ind. **29**, Batavia 1867, blz. 114—129.

[5]) Die Vogelnestgrotten von Gomanton auf Nord-Borneo. Globus **46**. 1884, blz. 31, volgens de North Borneo Herald van 1 Maart 1884. — H. Pryer. An Account of a Visit to the Bird's nest Caves of British North Borneo. Proceed. Zoolog. Soc. London 1884, blz. 532—538. — D. D. Daly, On the Caves containing Edible Bird's nests in Britisch North Borneo. Ibid. 1888, blz. 108—116.

met rivierslib vermengd, bedekt. Van beteekenis is zij echter niet.[1])

Op Sumatra is vooral bekend de Lijang na Moewap in de afdeeling Padang Lawas, residentie Tapanoeli, waarvan de bodem bedekt wordt door een laag guano ter dikte van 2 voet.[2]) De grot op het eiland Kloewang (5°8′ Z. Br., 95°17′ O. L.), nabij de westkust van Atjeh, bevat eveneens vrij veel guano.[3])

Talrijk zijn de holten in kalksteen op Java, die guano bevatten. Dergelijke afzetting ontbreken nergens, waar zwaluwen of vleermuizen nestelen. Enkele werden nader onderzocht, maar van beteekenis is geen een[4]).

Van een onderzoek of in een der genoemde grotten phosphatisatie heeft plaats gehad, d.w.z. of de aanwezige guano aanleiding gegeven heeft tot een metamorphose van den kalksteen in phosphoriet, is nooit iets bekend geworden.

Natuurkunde. — De Heer Lorentz biedt eene mededeeling aan van den Heer J. J. van Laar: *„Eenige opmerkingen over den osmotischen druk."*

(Mede aangeboden door den Heer F. A. H. Schreinemakers).

Met belangstelling las ik de Verhandeling van Prof. Ehrenfest [in het laatst verschenen Akademie-Verslag (13 April 1915)] over de kinetische interpretatie van den osmotischen druk.

Echter kan ik mij nòch met den dieperen grond zijner belangwekkende beschouwingen, nòch met de daaraan toegevoegde „Opmerkingen", welke in zeker opzicht als gevolgen van de voorafgaande beschouwingen kunnen gelden, vereenigen.

---

[1]) A. Hart Everett. Report on the Exploration of the Caves of Borneo. Proc. Roy. Soc. **30**. London 1880, blz. 310—313. — Th. Posewitz. Höhlenforschungen in Borneo. Das Ausland **61**. Stuttgart-München 1880, blz. 612—613.

[2]) R. C. van der Bor. De Lijang na Moewap en de legende daaraan verbonden. Tijdschr. voor Ind. Taal-, Land- en Volkenk. **37**, Batavia 1894, blz. 201.

[3]) L. H. Wallon, Klouwang et ses Grottes. Côtes ouest d'Atchim. Ann. de l'Extrême Orient **2**. Paris 1879—80, blz. 41. — X. Brau de Saint-Pol-Lias. La Côte de Poivre. Voyage à Sumatra. Paris 1891, blz. 224. — Zeemansgids voor den Oost-Indischen Archipel **1**, 2e druk. 's Gravenhage 1904, blz. 450.

[4]) D. W. Rost van Tonningen. Scheikundig onderzoek van eene meststof (guano) afkomstig uit de afdeeling Grissee. Natuurk. Tijdsch. Ned. Indië **9**. Batavia 1855, blz. 157 - 168. — P. F. H. Fromberg. Verslag over den aard en de bruikbaarheid der dierlijke meststof aanwezig in de grot Poetjakwangi te Grissee. Ibid. blz. 169—199. — J. C. Bernelot Moens. Guano van Telok Djambi, residentie Krawang. Ibid. **25**. 1863, blz. 327—328.

Prof. EHRENFEST weet dat ik voor den osmotischen druk en hare juiste verklaring een bijzonder zwak heb, zoodat hij mij wel zal willen vergeven dat ik er nogmaals op terugkom.

Ik wil mijne bedenkingen, reeds meermalen in verschillende Verhandelingen[1]) ontwikkeld, kortelijk in een aantal Stellingen resumeeren.

STELLING I. De resultaten eener kinetische theorie moeten noodzakelijk in overeenstemming zijn met de vaststaande uitkomsten der Thermodynamica.

Wijken de uitkomsten der kinetische theorie af van die der Thermodynamica, dan is de beschouwde kinetische theorie onjuist.

STELLING II. De thermodynamische theorie nu voert door de gelijkstelling der moleculaire thermodynamische potentialen van het water in de oplossing en van het zuivere water daarbuiten [er bestaat nl. alleen thermodynamisch evenwicht tusschen het „*water*" aan beide zijden der membraan, aangezien deze slechts voor het water permeabel wordt ondersteld] tot[2])

$$\mu(x, p) = \mu(0, p_0),$$

wanneer $\mu(x, p)$ de moleculaire potentiaal van het water in de oplossing is (waarin de moleculaire concentratie van de opgeloste stof x is, de evenwichtsdruk p), en $\mu(0, p_0)$ die van het zuivere water (waarin de concentratie der opgeloste stof 0 is, de evenwichtsdruk p_0).

Nu is

$$\left.\begin{aligned} \mu(x, p) &= f(T) + pv_x + \alpha x^2 + RT\,log\,(1-x) \\ \mu(o, p_0) &= f(T) + p_0 v_0 \end{aligned}\right\},$$

en derhalve — daar bij verdunde oplossingen v_x (het moleculairvolume van het water in de oplossing) gelijk kan gesteld worden aan v_0[3]) (het moleculairvolume van het zuivere water):

$$(p-p_0)v_0 = -RT\,log\,(1-x) + \alpha x^2,$$

of

$$\pi = p - p_0 = \frac{RT}{v_0}\,[-log\,(1-x) + \alpha x^2), \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

wanneer π den „osmotischen" druk voorstelt. Hierin is α de z.g. „beinvloedings"-coëfficient tengevolge der *wisselwerking* der moleculen

[1]) Zie speciaal: Sechs Vorträge (1906), p. 17—36, en Versl. K. Akad. v. W. van 9 Mei 1906, p. 849 ff. Ook Zeitschr. f. physik. Ch. **64**, p. 629 ff. (1908).

[2]) Reeds in 1894 (Zeitschr. f. physik. Ch. **15**, p, 463 ff.) gaf ik deze eenvoudige afleiding.

[3]) Daar v_x en v_0 slechts in een grootheid van de orde x^2 verschillen, zoo kan men het verschil altijd bij den term αx^2 ondergebracht denken.

van het oplosmiddel en die der opgeloste stof. Het is bekend dat a wordt voorgesteld door de uitdrukking [1])

$$a = \frac{a_1 b_2^2 + a_2 b_1^2 - 2a_{12} b_1 b_2}{b_1 b^2},$$

waarvan de teller overgaat in $(b_2\sqrt{a_1} - b_1\sqrt{a_2})^2$, wanneer $a_{12} = \sqrt{a_1 a_2}$ kan worden gesteld.

Stelling III. Alle kinetische theoriën, welke dus voor *niet-verdunde* oplossingen tot uitdrukkingen voeren, welke direkt aan de toestandsvergelijking van gassen of vloeistoffen herinneren (b.v. met $v-b$ etc., en *zonder logarithmisch* lid) moeten worden afgewezen. (Zóó dus de theoriën van Wind, Stern e. a.).

Stelling IV. Bij zeer verdunde oplossingen gaat (1) over in

$$\pi = \frac{RT}{v_0} x,$$

de bekende vergelijking van van 't Hoff. Toch is het gemakkelijk in te zien, dat de afwijkingen bij niet-verdunde oplossingen veel geringer zijn dan die bij den overeenkomstigen niet-idealen gastoestand. (Verg. Sechs Vorträge, p. 29—30, en het geciteerde Akad. stuk, p. 853 e.v.).

Reeds daaruit rijst het vermoeden, dat de z.g. osmotische druk een *geheel anderen grond* heeft dan de analogie van het gedrag der opgeloste stof met dat dezer zelfde stof in den overeenkomstigen gastoestand zou doen vermoeden, en dat hier *geen verwantschap*, slechts *analogie* bestaat. Vooral het optreden van den term $-\log(1-x)$ (welke eerst bij $x = 0$ in x overgaat) in de uitdrukking (1) voor den osmotischen druk had tot voorzichtigheid moeten aanmanen. Tot in de meest verdunde oplossingen blijft deze term bestaan.

Stelling V. Indien werkelijk de osmotische druk door den druk der *opgeloste stof* werd veroorzaakt (de oude theorie redivivus!), zooals ook thans Ehrenfest weder aanneemt, dan zou de druk der „suiker"moleculen tegen de semipermeabele membraan het *omgekeerde* veroorzaken van wat men in werkelijkheid waarneemt. Er zou dan n.l. geen water van de zijde van het zuivere oplosmiddel door de membraan *naar* de oplossing gaan, om daar in de stijgbuis van den osmometer den hydrostatischen tegendruk $= \pi$ te doen ontstaan — maar dit water zou juist worden tegengehouden, aangezien

[1]) Zie o.a. Z. f. ph. Ch. **63** (1908), p. 227—228 (Die Schmelz- und Erstarrungskurven etc.).

de druk in de *oplossing* dan immers reeds van den aanvang af grooter zou zijn dan in het zuivere water!

STELLING VI. In werkelijkheid wordt de osmotische druk veroorzaakt door het *indringende water* (door de semipermeable membraan) *in* de suikeroplossing, waardoor (in de stijgbuis) een hydrostatische druk ontstaat, welke de *verdere indringing* van het water tegenhoudt. *Deze* overdruk $\pi = p - p_0$ is de z.g. „osmotische" druk der oplossing.

STELLING VII. Elke theorie nu, welke het optreden van den osmotischen druk *kinetisch* wil interpreteeren, dient aan te knoopen aan de *diffusie* der watermoleculen naar beide zijden der membraan. Men kan daarbij geheel algemeen twee oplossingen van verschillende concentratie x_1 en x_2 aan beide zijden der membraan aannemen. Bepaalt men zich tot een oplossing van de concentratie x, en zuiver water, dan heeft men het volgende: Er diffundeeren in de tijdseenheid een zeker aantal watermoleculen van het zuivere water naar de oplossing, en een ander aantal van de oplossing naar het water. Maar doordat de oplossing minder geconcentreerd is aan water dan het zuivere water, zullen er — parallel met den optredenden *diffusiedruk* — meer deeltjes van het water naar de oplossing gaan dan omgekeerd.

In gewone omstandigheden zou de opgeloste stof (suiker) ook diffundeeren, maar deze diffusie wordt thans door de semipermeabele membraan tegengehouden, zoodat de diffusie slechts door het water tot stand komt.

STELLING VIII. Men kan nu, afziende van wat er werkelijk aan of in de semipermeabele membraan geschiedt — men neemt dus eenvoudig een fictieve membraan aan, die wel de eene soort moleculen, maar niet de andere soort doorlaat — gemakkelijk volgens de BOLTZMANN'sche methode (in overeenstemming met de kinetische interpretatie van den thermodynamischen potentiaal) de zooeven genoemde aantallen diffundeerende moleculen bepalen. (Zie o.a. Sechs Verträge, p. 20—21). Dan onstaat vanzelf het *vereischte logarithmische lid*.

STELLING IX. Is er *wisselwerking* tusschen de beide soorten moleculen, dan komt er eenvoudig *naast* $-\log(1-x)$ nog een term αx^2. Is evenwel $\alpha = 0$, zooals bij z.g. *ideale* oplossingen het geval is (dit is ook het „fictieve" geval, waarop E. in zijn Opmerkingen zinspeelt), *dan blijft al het bovenstaande onverminderd gelden* — in tegenstelling dus met de opvattingen van E. in zijn „Opmerkingen". De diffusie,

het indringen van het water tot de vereischte stijghoogte is bereikt — alles blijft hetzelfde.

De opvatting van E. als zoude het opstijgen van het water in den osmometer alleen tot stand kunnen komen door de drie door hem genoemde factoren, waaronder ook de *wisselwerking* der beide soorten van moleculen fungeert, moet dus ten stelligste worden verworpen.

Tot welke ongerijmdheden deze opvatting zou voeren, blijkt wel daaruit, dat wanneer men als opgeloste stof een stof neemt met een zeer hooge kritische temperatuur, en welke stof toch een „ideale" oplossing met water vormt, *zonder wisselwerking* ($a = 0$), zooals met vele organische stoffen (ook suiker) het geval is, de partieele dampdruk van die opgeloste stof (suiker b.v.) verdwijnend klein is t.o.v. die van het water. Er heeft dus hoegenaamd geen „verdamping" plaats. Volgens E. zou de dampdruk van de suiker gelijk aan den osmotischen druk worden — welke bij een normale oplossing liefst 24 atmosferen bedraagt! In werkelijkheid zal de partiaaldruk van de opgeloste suiker in het door E. genoemde fictieve geval (suiker verkeert nagenoeg in dat geval) misschien een billioenste m.m. bedragen.

Stelling X. Uit het bovenstaande blijkt m.i. genoegzaam, dat de — telkens in nieuwe vormen opduikende — kinetische interpretatie van den osmotischen druk zich in verkeerde richting beweegt en bewogen heeft, en weer moet aanknoopen bij het eenvoudige *diffusieverschijnsel*, zooals door mij reeds meer dan 20 jaar geleden is aangegeven, en tien jaar geleden nader is uitgewerkt. (Sechs Vorträge l.c.).

OPMERKINGEN. Hoewel ik aan alle onjuiste kinetische theoriën een langdurig otium cum dignitate toewensch, zoo wil ik volstrekt niet geacht worden een persoonlijk vijand van den osmotischen druk te zijn — waarvan de beteekenis voor de theorie der verdunde oplossingen door van 't Hoff op de hem eigen scherpzinnige wijze is in het licht gesteld.

Mijne vroegere en latere bestrijding keerde zich slechts tegen twee later ingevoerde misbruiken (waarmede Prof. Ehrenfest het natuurlijk volkomen eens is), te weten:

1°. Tegen de uitbreiding van het begrip (*als werkelijkheid gedacht*) op *geïsoleerde homogene* oplossingen (d.w.z. wanneer geenerlei semipermeable membaaan in het spel is), waarin natuurlijk geen werkelijke druk van telkens 24 atm. voor elk opgelost gr. mol optreedt;

2°. Tegen de *praktische toepassing* van het begrip op *niet-verdunde*

oplossingen, welke toepassing ik met het oog op de alsdan optredende niet controleerbare onnauwkeurigheden — die tot zeer onjuiste gevolgtrekkingen kunnen aanleiding geven (en *hebben* aanleiding gegeven!) — ongewenscht achtte. De algemeene theorie van den thermodynamischen potentiaal (of vrije energie) is dan de aangewezen en zekere weg.

Het *bestaan* van den osmotischen druk is nooit door mij in twijfel getrokken. Men geeft geen berekeningen en verklaringen van iets dat niet bestaat! Men hij bestaat alleen in een oplossing, die door een *semipermeabele membraan* van het zuiver oplosmiddel (of van een oplossing van geringere concentratie) is *gescheiden* — en openbaart zich dan door een *diffusiedruk, van* het zuivere oplosmiddel *naar* de oplossing (dus *juist omgekeerd* als de kinetische interpretators het zich voorstellen).

Dat de boven omschreven osmotische diffusiedruk bij uiterst verdunde oplossingen een waarde heeft *alsof* de suikermoleculen in de suikeroplossing in den overeenkomstigen idealen gastoestand dezen druk uitoefenen, is een loutere toevalligheid, alleen te danken aan den term $-log\,(1-x)$ van het z.g. GIBBS'sche paradox; welke term, naar wij weten, kinetisch met den *diffusiedrang* van de componenten van het mengsel samenhangt.

Alleen een kinetische theorie van den osmotischen druk, die van het diffusie-verschijnsel uitgaat, komt dan ook tot den genoemden term (Sechs Vorträge, S. 20—21); alle andere theoriën, die zich den druk *in* de suikeroplossing denken, komen slechts tot *niet-logarithmische* uitdrukkingen met eenvoudig x (resp. c, $^1/_v$ $^1/_{v-b}$, etc.), welke natuurlijk als gevolg van hunne afleiding aan den gewonen gasdruk (wet van BOYLE, of bij niet-verdunde oplossingen de formule van VAN DER WAALS) herinneren, maar welke in den meest volstrekten zin onjuist zijn te noemen.

Fontanivent sur Clarens, 22 April 1915.

Naschrift bij de correctie.

Naar aanleiding van een schriftelijke gedachtenwisseling met Prof. EHRENFEST (Prof. LORENTZ was nl. zoo vriendelijk hem mijn stukje toe te zenden), is het mij nog duidelijker geworden, waaraan het m.i. onjuiste resultaat van E. moet worden toegeschreven.

Hij neemt nl. bij zijn beschouwingen aan (dit is mij niet uit zijn Verhandeling gebleken) dat de moleculen der stoffen hoegenaamd geen werking op elkaar uitoefenen, d.w.z. dat alle krachten en werkingen ook bij de *botsingen* worden verwaarloosd. (dat de aan-

rekkende krachten worden verwaarloosd doet niets aan de juist- of onjuistheid der berekeningen af of toe). Prof. E. drukt dit uit door te zeggen: Het water *„merkt"* niets van de aanwezige suiker, en omgekeerd.

Hierin zit juist de *kern* van het probleem. Wanneer het water niets „merkt" van de aanwezige suiker, dan zou $\mu(x) = \mu(0)$ zijn, en niet meer $\mu(x) = \mu(0) + RT\,log\,(1-x)$. M. a. w. E. werkt met stoffen, waarbij het GIBBS'sche paradox is verdwenen, en die dus volmaakt thermodynamicavrij zijn geworden. Daardoor kon hij dan ook onmogelijk de daaraan beantwoordende uitdrukking — $log(1-x)$ vinden.

Bij zulke extra-stellaire, thermodynamicavrije stoffen is natuurlijk ook alle *diffusiedrang* verdwenen — waardoor het verschijnsel van den osmotischen druk juist wordt veroorzaakt. Immers, merkt het water niets van de aanwezige suiker, dan bestaat er ook geen drang meer voor het water zich te verplaatsen, zóó dat het verstoorde evenwicht (tusschen de conc. x en 0, of x_1 en x_2) worde hersteld.

Prof. E. heeft zich m.i., als zoovele reeds vóór hem, laten medeslepen (zie b.v. p. 1264 van zijn stuk) door de opvallende *analogie*, waarvan reeds boven in Stelling IV sprake was. Dat hier slechts van analogie kan gesproken worden, is na al het bovenopgemerkte toch wel duidelijk. Immers de analogie-druk van E. en anderen werkt precies *in tegengestelden zin* van den werkelijken osmotischen druk. Niet vindt hij in het grensgeval x in plaats van $-\,log\,(1-x)$, maar $-\,x$! Die verkeerde tegengestelde druk is natuurlijk het gevolg van de door E. e.a. aangenomen volkomen vrijheid der suikermoleculen, die thans een druk van 24 atm. per gr. mol. gaan uitoefenen op den semi-permeabelen wand — een druk, welke bij gewone aardsche oplossingen natuurlijk niet wordt uitgeoefend. En waar nu E. in zijn stuk spreekt van de kinetische interpretatie van *den* osmotischen druk, komt het mij voor dat hij ook met *bestaande aardsche* stoffen moet werken, en niet met zoodanige, waarbij de Thermodynamica is geëlimineerd.

Want door het opheffen der werkingen tusschen de moleculen is juist het *waarschijnlijkheidsmatige-ongeordend-kinetische* (het kinetisch aequivalent der Thermodynamica), hetwelk door de onderlinge botsingen tot stand komt, weggespoeld, en blijft alleen het *„grof-kinetische"* over, dat dan ten overvloede tot het tegengestelde resultaat voert.

Ik kan ten slotte geen beter motief aandragen voor de juistheid mijner beschouwingen dan het volgende.

Bij een *gasmengsel* (desnoods van ideale gassen) van b.v. O_2 in

N_2 – van zuivere N_2 gescheiden door een semipermeabele membraan, welke O_2 niet doorlaat — zou de osmotische druk precies als bij vloeistofmengsels worden voorgesteld door de bovenstaande vergelijking (1). Ook hier zou in een stijgbuis het *gasmengsel* opstijgen (tengevolge van den *van de zuivere stikstof uitgeoefenden* diffusiedrang) tot de noodige *tegendruk* was bereikt, die dan het verdere indringen van de stikstof tegenhield. Maar de *„osmotische druk"* gaat ook hier van de *zuivere stikstof* buiten het mengsel uit, en niet van de O_2 *in* het mengsel. Dat hier van geen aparten *overdruk* van de O_2 sprake is, blijkt wel daaruit, dat bij den aanvang der proef de gasdrukken aan beide zijde der membraan volkomen gelijk zijn. (beide = 1 atm., waarbij in het mengsel de som der partiaaldrukken der O_2 + die der N_2 natuurlijk precies gelijk is aan den druk van de N_2 aan de andere zijde der membraan). De *overdruk* ontstaat eerst *na* het intreden der *diffusie* — en gaat als gezegd van de *zuivere stikstof* uit.

Deze bij dit Vraagstuk m. i. *beslissende* opmerkingen zijn reeds door mij gemaakt en uitgewerkt in mijn Lehrbuch der mathematischen Chemie (1901), p. 30—31.

4 Mei 1914.

Natuurkunde. — De Heer Lorentz biedt eene mededeeling aan van het buitenlandsch lid W. Voigt te Göttingen: *„Ueber die Dispersion der magneto-optischen Effekte bei Stahl und Kobalt im Ultraroten"*.

1. Die vollständigste Auskunft über ihre magnetischen Eigenschaften geben uns von allen Körpern unzweifelhaft diejenigen mit schmalen isolierten Absorptionsstreifen im Spektrum. Sowie die Streifen so breit sind, dass ihre magnetische *Zerlegung* nicht mehr beobachtbar ist, wachsen die Schwierigkeiten in der Erkennung des wesentlichen Vorganges, und sie werden ungemein gross, wenn die Streifen sich weitgehend überdecken, so dass man nur aus quantitativen Bestimmungen der Absorption und Dispersion auf ihre Verteilung und Natur schliessen kann. Es ist bekannt, dass Letzteres ganz besonders bei *Metallen* stattfindet, und dass bei diesen Körpern noch eine weitere Komplikation dadurch entsteht, dass in ihnen ausser gebundenen, in Absorptionsstreifen wirksamen (Polarisations-) Elektronen noch *freie* (Leitungs-) Elektronen ihre Wirkungen den vorgenannten überlagern. Bei den ferromagnetischen Metallen, die magneto-optisch vorerst allein Interesse bieten, entsteht überdies noch

eine besondere Schwierigkeit durch unsere Unkenntnis der magnetischen Verhältnisse, die in ihrem Innern eintreten, wenn man sie einem äussern Felde aussetzt. Das einzige Mittel, Fortschritte zu gewinnen, ist die experimentelle Untersuchung der *Dispersionsverhältnisse* [1]) der magneto-optischen Erscheinungen. Sind letztere (nebst den natürlichen optischen Eigenschaften der Metalle) in einem möglichst ausgedehnten Spektralbereich wirklich aufgeklärt, so bietet sich prinzipiell die Möglichkeit, sie auf Veränderungen des Schwingungszustandes jeder einzelnen (gebundenen oder freien) Elektronenart zurückzuführen.

Aber von der Erreichung eines solchen Zieles sind wir gegenwärtig noch weit entfernt. Zwar sind die Metallkonstanten für Eisen, Nickel, Kobalt in dem Bereich von $\lambda = 0.25$ bis $2{,}2\,\mu$ einigermassen sicher bekannt, aber über die magneto-optischen Parameter in diesem Bereich sind wir doch nur sehr lückenhaft unterrichtet. Von vornherein scheiden m.E. für weitgehende theoretische Verwertung alle Messungen aus, die an dünnen (durchsichtigen) Schichten angestellt sind, weil letztere nach allen Erfahrungen bez. der Konstitution unvollkommen bekannt und schwer reproduzierbar sind. Somit kommen ausschliesslich Beobachtungen an massiven Metallstücken, bez. der magneto-optischen Wirkungen also nur solche über den Kerr-Effekt in betracht. Und auch von diesen sind nach den Untersuchungen von Micheli [2]) *die meisten* wegen der Wirkung störender Oberflächenschichten mit Vorsicht zu benutzen, *alle* aber wegen der Kleinheit der zu messenden Grössen von nur geringer Genauigkeit.

Prinzipiell verdienen Messungen der Drehung und Elliptizität *bei senkrechter Incidenz auf einen normal magnetisierten Spiegel* wohl das grösste Vertrauen, da hier die Wirkung der Oberflächenschichten stark zurücktreten wird. In der Tat stimmen die Resultate von solchen Beobachtungen der Herren Foote [3]) und Dziewulski [4]) über Stahl, Nickel, Kobalt untereinander recht erfreulich überein. Daneben scheint die Beobachtung des *aequatorialen Effektes* (Magnetfeld normal zur Einfallsebene) Vorteile zu bieten. Hier — wo gemeinhin mit einfallendem linear polarisierten Licht vom Azimut 45° gegen die Einfallsebene operiert und der Polarisationszustand des reflektierten Lichtes mit und ohne Magnetfeld verglichen wird — dürfte die Wirkung der Oberflächenschicht bei den Beobachtungen mit Feld nahe dieselbe sein, wie bei denjenigen ohne Feld und somit bei der

[1]) W. Voigt, Magneto- und Elektrooptik p. 319. Leipzig 1908.
[2]) F. J. Micheli, Ann. d. Phys. **1**, p. 542, 1900.
[3]) P. D. Foote, Phys. Rev. **34**. p. 96, 1912.
[4]) W. Dziewulski, Phys. Zeitschr. **13**, p. 642, 1912; Diss. Gött. 1913.

Kombination zum grösseren Teil herausfallen. (Bei den früher besonders kultivierten Messungen der Minimum- und Nulldrehungen bei polarer und meridionaler Magnetisierung liegen die Verhältnisse m.E. ungünstiger). Für die Vorteile der aequatorialen Beobachtung spricht die gute Uebereinstimmung, die Herr Snow [1]) an der Hand der Theorie bei einer systematischen Vergleichung der Resultate von Beobachtungen erhalten hat, die sich auf den oben definierten normalen und den aequatorialen Fall beziehen und durch Herrn Ingersoll [2]) ausgeführt sind.

Indessen ist auch dies Beobachtungsmaterial für eine weitgehende theoretische Verwertung nicht ausreichend, insbesondere fehlen völlig magneto-optische Messungen für das ultraviolette Gebiet, in dem sich bekanntlich die Eigenschwingungen der *gebundenen* Elektronen in erster Linie geltend machen. Von irgend welchen Berechnungen, die sich auf das Verhalten *jener* Elektronen im Magnetfeld beziehen, ist also von vorn herein abzusehen. Auch für eine wirklich befriedigende Untersuchung des Anteiles, den die *freien* Elektronen an den magneto-optischen Erscheinungen haben, reicht das Beobachtungsmaterial im Grunde nicht aus. Die schönen Messungen des Herrn Ingersoll [2]), die das Einzige sind, was wir in dieser Hinsicht besitzen, erstrecken sich nur wenig über $\lambda = 2\mu$ hinaus, und an dieser Grenze sind die Wirkungen der gebundenen Elektronen zwar stark herabgedrückt, aber doch wohl noch nicht völlig zu vernachlässigen. Immerhin schien es mir bei dem vollständigen Vakuum an Kenntnissen, das bisher über die bez. Fragen herrscht, der Mühe wert, zuzusehen, *ob nicht mit dem bisherigen Material wenigstens einige Fingerzeige über den Mechanismus der magneto-optischen Wirkungen in ferromagnetischen Metallen zu gewinnen wären.* Dies ist im folgenden geschehen.

2. Stellt man sich bezüglich des Verhaltens der Elektronen in einem Metall auf den Lorentz'schen Standpunkt, der die Leitungselektronen an den Polarisationserscheinungen garnicht teilnehmen lässt, so tritt in den Bewegungsgleichungen für ein Elektron nur das Moment auf, das von den Polarisationselektronen herrührt. Man wird also etwa in gebräuchlicher Bezeichnung schreiben:

$$m_j \frac{\partial^2 \xi_j}{\partial t^2} + h_j \frac{\partial \xi_j}{\partial t} + k_j \xi_j = e \left(X + \frac{4\pi}{3} S e \xi_h N_h \right), \quad . \quad . \quad (1)$$

wobei die Summe S über die Polarisationselektronen *allein* erstreckt ist. Die Formeln gelten im Uebrigen auch für die Leitungselektronen,

[1]) Ch. Snow, Phys. Rev. (2) **2**, p. 29, 1913.
[2]) L. R. Ingersoll, Phil. Mag. (6) **11**, p. 41, 1906; Phys. Rev. **35**, p. 312, 1912.

die durch Fortlassung der Indices j charakterisiert werden mögen; nur ist für sie $k = 0$. Dagegen tragen zu der elektrischen Konvektion *alle* Elektronen bei, und die MAXWELL-HERTZ'schen Gleichungen liefern demgemäss

$$(\mathfrak{n}^2 - 1) X = 4\pi \Sigma e N_h \xi_h , \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

wobei die Summe Σ *alle* Elektronen betrifft.

Für den Fall periodischer Schwingungen von der Frequenz ν wird die Gleichung (1) zu

$$p_j \xi_j = e \left(X + \frac{4\pi}{3} S_1 \right), \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (3)$$

worin

$$p_j = k_j - m_j \nu^2 + i\nu h_j , \; S_1 = S e N_h \xi_h ,$$

und es folgt bei Summation über alle Polarisationselektronen

$$4\pi S_1 = \left(X + \frac{4\pi}{3} S_1 \right) 4\pi S \frac{e^2 N_h}{p_h} = \left(X + \frac{4\pi}{3} S_1 \right) \mathfrak{R}_1 , \quad . \quad (4)$$

wobei $\mathfrak{R}_1$ eine neue Bezeichnung ist. Die Anwendung von (3) auf die Leitungselektronen liefert bei $e \xi N = S$

$$4\pi S = \left(X + \frac{4\pi}{3} S_1 \right) \frac{4\pi e^2 N}{p} = \left(X + \frac{4\pi}{3} S_1 \right) \mathfrak{R} \quad . \quad . \quad . \quad (5)$$

Dabei sind auch S und $\mathfrak{R}$ neue Bezeichungen, und es gilt

$$S_1 + S = \Sigma e \xi_h N_h .$$

Demgemäss liefert (2) sogleich

$$(\mathfrak{n}^2 - 1)(1 - \tfrac{1}{3} \mathfrak{R}_1) = \mathfrak{R} + \mathfrak{R}_1 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (6)$$

Die Ausdrücke für $\mathfrak{R}_1$ und $\mathfrak{R}$ kann man bei Einführung von $4\pi N_j e/m_j = \varrho_j$ und $h_j/m_j = \nu_j'$ schreiben

$$\mathfrak{R}_1 = S \frac{\varrho_j}{\nu_j^2 - \nu^2 + i\nu\nu'} , \quad \mathfrak{R} = - \frac{\varrho}{\nu (\nu - i\nu')} \quad . \quad . \quad . \quad (7)$$

Für ein geeignetes Metall und eine genügend kleine Frequenz, bei denen die Wirkung der Leitungselektronen diejenige der Polarisationselektronen beträchtlich übertrifft, kann $|\mathfrak{R}_1|$ als klein neben $|\mathfrak{R}|$ gelten. Ist überdies auch $\frac{1}{3} |\mathfrak{R}_1|$ klein neben Eins, so wird einfach

$$\mathfrak{n}^2 - 1 = \mathfrak{R} + \mathfrak{R}_1 (1 + \tfrac{1}{3} \mathfrak{R}) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (8)$$

Als ein „ideales" Metall mag ein solches bezeichnet werden, bei dem die Wirkung der Polarisationselektronen *ganz fortfällt*; für ein solches gilt dann

$$\mathfrak{n}_0^2 - 1 = \mathfrak{R} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (9)$$

Führt man die magneto-optischen Effekte in Metallen auf dieselben

Vorstellungen zurück, die der Theorie der ZEEMAN-Effekte in Dämpfen u. s. f. zu Grunde liegen, wie ich dies versucht habe, so tritt für die längs der Kraftlinien fortschreitenden Wellen in jedem der Nenner in $\mathfrak{N}_1$ und $\mathfrak{N}$ zu ν^2 ein Glied von der Form $\mp s_j \nu$, wobei

$$s_j = -\frac{eH_j}{mc} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (10)$$

ist, und H_j die Feldstärke bezeichnet, der die Elektronengattung j unterliegt.

Hierdurch wird aus $\mathfrak{N}_1$ ein $\mathfrak{N}_1'$, gegeben durch

$$\mathfrak{N}_1' = \mathfrak{N}_1 (1 \mp \mathfrak{Q}_1) = S \frac{\varrho_j}{\nu_j^2 - \nu^2 + i\nu\nu'_j} \left(1 \mp \frac{\nu s_j}{\nu_j^2 - \nu^2 + i\nu\nu'_j}\right), \quad (11)$$

ebenso aus $\mathfrak{N}$ ein $\mathfrak{N}'$, gegeben durch

$$\mathfrak{N}' = \mathfrak{N}(1 \mp \mathfrak{Q}) = \frac{-\varrho}{\nu(\nu - i\nu')} \left(1 \mp \frac{-s}{\nu - i\nu'}\right) . \quad . \quad . \quad . \quad (12)$$

Beschränkt man sich auf Glieder erster Ordnung bez. der Feldwirkung, so ergiebt sich für die $\pm$ rotierende Welle, die sich längs der Kraftlinien fortpflanzt,

$$\mathfrak{n}^2_{\pm} - 1 = \mathfrak{N}(1 \mp \mathfrak{Q}) + \mathfrak{N}_1 (1 \mp \mathfrak{Q}_1) + \tfrac{1}{3}\mathfrak{N}\mathfrak{N}_1 (1 \mp \mathfrak{Q} \mp \mathfrak{Q}_1) \; . \quad (13)$$

Erfahrungsgemäss ist bei Metallen für hinreichend lange Wellen, d.h. kleine Frequenzen, $|\mathfrak{n}^2|$ gross neben Eins; wir wollen demgemäss in den vorstehenden Formeln weiterhin Eins neben $\mathfrak{n}^2$ fortlassen.

Entnehmen wir dann aus (8) $\mathfrak{N} = \mathfrak{n}^2 - \mathfrak{N}_1 (1 + \frac{1}{3}\mathfrak{N})$ und setzen dies in das erste Glied rechts in (13) ein, so ergiebt sich

$$\mathfrak{n}^2_{\pm} = \mathfrak{n}^2 [(1 \mp \mathfrak{Q}) \pm \frac{\mathfrak{N}_1}{\mathfrak{n}^2} (\mathfrak{Q} - \mathfrak{Q}_1 (1 + \tfrac{1}{3}\mathfrak{N}))], \quad . \quad . \quad . \quad (14)$$

was mit

$$\mathfrak{n}^2 = \mathfrak{N} + \mathfrak{N}_1 (1 + \tfrac{1}{3}\mathfrak{N}) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (15)$$

zusammengestellt werden mag.

In diesen beiden Formeln würde je das Glied $\mathfrak{n}^2 (1 \pm \mathfrak{Q})$ resp. $\mathfrak{N}$ dem idealen Metall entsprechen; die übrigen stellen den Einfluss der Polarisationselektronen dar. Da die Frequenzen ν_j der Eigenschwingungen klein gegen ν gedacht sind, so wird $\mathfrak{Q}_1$ klein gegen $\mathfrak{Q}$ und die Grössenordnung von $\mathfrak{Q} - \mathfrak{Q}_1 (1 + \frac{1}{3}\mathfrak{N})$ die von $\mathfrak{Q}$ sein. Dagegen ist wegen der gleichen Grössenordnung von $\mathfrak{N}$ und $\mathfrak{n}^2$ nach (15), sowie wegen der Grösse von $\mathfrak{n}^2$ die Ordnung von $1 + \frac{1}{3}\mathfrak{N}$ die von $\mathfrak{N}$.

Symbolisch liesse sich somit schreiben

$$\mathfrak{n}^2_{\pm} \cong \mathfrak{n}^2 \left[1 \mp \mathfrak{Q}\left(1 - \frac{\mathfrak{N}_1}{\mathfrak{n}^2}\right)\right] \qquad \mathfrak{n}^2 \cong \mathfrak{N}(1 + \tfrac{1}{3}\mathfrak{N}_1), \quad . \quad (16)$$

Diese Ueberlegungen ergeben somit das für das folgende wichtige Resultat: Wenn die Wirkung der Polarisationselektronen gegenüber

derjenigen der Leitungselektronen infolge der Natur des Metalles und der Grösse der benutzten Wellenlängen zurücktritt, so macht sich dieses Zurücktreten in *höherem* Grade bei den magneto-optischen Effekten geltend, als bei der gewöhnlichen Dispersion und Absorption. In der Tat misst $\mathfrak{Q}$ die magneto-optischen Effekte, $\mathfrak{N}$ den komplexen Brechungsindex und ist $|\mathfrak{N}_1/n^2|$ beträchtlich kleiner als $|\mathfrak{N}_1/3|$.

3. Ich habe der Theorie des Kerr-Effektes die Beziehung

$$\mathfrak{n}^2_{\pm} = \mathfrak{n}^2 (1 \mp (Q))$$

zu Grunde gelegt,[1]) wo (Q) eine zunächst nicht spezialisierte Funktion von der Natur der in (14) an der bez. Stelle stehenden bezeichnete. Vorstehendes giebt die Berechnung des Wertes von (Q) aus den gemachten Annahmen. Die nunmehr zu beantwortende Frage ist die, ob für eines der experimentell bearbeiteten Metalle innerhalb der benutzten Frequenzen die Annäherung an den Idealzustand, d.h. das starke Zurücktreten der Wirkung der Polarisationselektronen, erkennbar ist.

Für den idealen Zustand ist nach (16) und (12)

$$\mathfrak{n}^2_{\pm} = \mathfrak{n}^2 (1 \mp \mathfrak{Q}), \quad \mathfrak{Q} = \frac{-s}{v - iv'} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (17)$$

wobei

$$\mathfrak{Q} = Q e^{-iq}$$

gesetzt werden mag. Hieraus folgt

$$Q = \frac{s}{\sqrt{v^2 + v'^2}}, \quad tg\, q = -\frac{v'}{v} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (18)$$

Dies zeigt, dass für ein ideales Metall mit wachsender Wellenlänge, also abnehmender Frequenz Q mehr und mehr konstant ($= s/v'$) wird, während q dem Wert $-\frac{1}{2}\pi$ zustrebt.

Herr Snow hat aus den Ingersoll'schen Beobachtungen des aequatorialen Effektes den Verlauf von Q und q für Stahl und Nickel abgeleitet. Ich stelle hier zunächst die bez. Zahlen für Stahl zusammen.

$\lambda = 0{,}59$	$0{,}73$	$0{,}91$	$1{,}21$	$1{,}65$	$2{,}10\,\mu$
$Q = 0{,}032$	$0{,}041$	$0{,}056$	$0{,}055$	$0{,}061$	$0{,}060$
$q = +2{,}°5$	$-15{,}°0$	$-27{,}°0$	$-40{,}°7$	$-56{,}°5$	$-72{,}°0.$

Man darf sagen, dass nach dieser Tabelle Stahl sich bei den grössten von Herrn Ingersoll benutzten Wellenlängen einem idealen Metall magneto-optisch recht ähnlich verhält.

Damit ist aber nicht gesagt, dass ein analoges Verhalten auch

[1]) W. Voigt. Magnetooptik p. 289 u f.

bezüglich $n = n\ (1 - ik)$ — wobei n und k reellen Brechungs- und Absorptionsindex bezeichnen — stattfinden müsse. Gerade um dies klar zu stellen sind die Ueberlegungen des § 2 durchgeführt und ist gezeigt worden, dass der Einfluss der Polarisationselektronen auf n^2 beträchtlich grösser sein kann, als auf Ω. Dasselbe bestätigen Bestimmungen von n und k, die Herr Ingersoll [1]) in dem Bereich von 0,6 bis 2,1 μ für Stahl ausgeführt hat.

Für ein ideales Metall sollte nämlich nach (9) bei Fortlassung der Einsenden n_0^2 gelten

$$n_0^2\,(1 \quad k_0^2 - 2ik_0) = -\frac{\varrho(v + iv')}{r\,(v^2 + v'^2)}\ , \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (19)$$

also

$$n^2{}_0\,(1 - k_0^2) = \frac{-\varrho}{v^2 + v'^2}\ ,\ 2n^2{}_0 k_0 = \frac{\varrho v'}{r\,(v^2 + v'^2)}\ , \quad . \quad . \quad (20)$$

und daher

$$k_0 = \frac{v}{v'} + \sqrt{1 + \left(\frac{r}{v'}\right)^2}$$

$$2n^2{}_0 = \frac{\varrho}{\frac{v}{v'}\left(\frac{v}{v'} + \sqrt{1 + \left(\frac{v}{v'}\right)^2}\right)(v^2 + v'^2)} \quad . \quad . \quad . \quad (21)$$

Für sehr kleine r/v' müsste also sein

$$k_0 = 1 + \frac{v}{v'}\ ,\ 2n_0^2 = \frac{\varrho}{rv'} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (22)$$

d. h. k mit wachsendem λ auf Eins abfallen, n parabolisch ansteigen. Diese Tendenz ist aber in den Ingersoll'schen Resultaten nur zum Teil ausgedrückt; n verläuft zwar einigermassen gemäss dieser Forderung, und k hält sich etwas oberhalb Eins, hat aber bei $\lambda = 2{,}1\,\mu$ noch keine deutliche Tendenz, $=1$ zu werden. Es ist wichtig, dass in § 2 erwiesen ist, dass trotzdem *magneto-optisch* der Idealzustand nahezu erreicht sein kann.

Die aus den Ingersoll'schen Beobachtungen durch Herrn Snow berechneten Zahlen Q und q für Nickel zeigen einen ganz andern Verlauf, als die für Stahl oben zusammengestellten. Sie lauten folgendermassen

λ	0,59	0,74	1,24	2,12
Q	0,0081	0,0120	0,0167	0,0320
q	−28,°0	−52,°7	−109°	−175°

Q zeigt also in dem dargestellten Bereich noch keinerlei Tendenz,

[1]) L. R. Ingersoll, Astrophys. Journ. **32**, p. 265, 1910.

konstant zu werden, q strebt nicht dem Wert $-90°$ zu; Nickel ist dort demgemäss einem idealen Metall noch durchaus unähnlich, sein Verhalten vielmehr noch weitgehend durch *gebundene* Elektronen bestimmt. Hiermit stimmt überein, dass nach den Messungen von INGERSOLL [1]) sich Nickel in jenem Bereich auch bez. des Kerr-Effektes bei normaler Incidenz und gleicher Magnetisierung ganz abweichend von Stahl verhält, insbesondere bei $\lambda = 1{,}3\,\mu$ einen Zeichenwechsel der Drehung aufweist.

Die INGERSOLL'schen aequatorialen Beobachtungen an *Kobalt* hat Herr SNOW der Berechnung nicht unterworfen; vielleicht forderten sie durch unregelmässigeren Verlauf weniger dazu auf. Ich habe die Rechnung für die drei grössten benutzten Wellenlängen durchgeführt und gebe unten die Resultate. Die massgebende Formel ist die folgende. [2]) Bezeichnen χ_0 und χ die Azimute der wiederhergestellten linearen Polarisation vor und nach der Felderregung, δ_0 und δ die entsprechenden Verzögerungen zwischen den Komponenten parallel und normal zur Einsfallebene, und ist ϑ der Einfallswinkel, so gilt

$$e^{-i(\delta-\delta_0)}\,\frac{tg\,\chi_0}{tg\,\chi} = 1 - \frac{i\Omega\,sin\,2\vartheta}{1 - \dfrac{sin^2\vartheta}{n^2} - n^2\,cos^2\vartheta} \quad . \quad . \quad . \quad (23)$$

Setzt man $\delta - \delta_0 = \Delta$, $\chi - \chi_0 = \zeta$, dann giebt dies

$$2\zeta\,tg\,\chi_0 + i\Delta = \frac{i\Omega\,sin\,2\vartheta}{1 - \dfrac{sin^2\vartheta}{n^2} - n^2\,cos^2\vartheta} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (24)$$

Die Beobachtungen von INGERSOLL betreffen nicht Δ, sondern nur ζ; es sind also, um $\Omega = Qe^{-iq}$ für eine Frequenz daraus vollständig zu berechnen, (mindestens) zwei Messungen von ζ bei verschiedenen Einfallswinkeln ϑ zu kombinieren. Da die INGERSOLL'schen Beobachtungen für ζ einen Vorzeichenwechsel bei mit der Frequenz wechselnden $\vartheta = \vartheta_1$ und ausserdem bei grösseren (wenig variierendem) $\vartheta = \vartheta_2$ ein sehr ausgeprägtes Minimum $-\overline{\zeta}$ zeigen, so wurden diese beiden Daten der Berechnung zu Grunde gelegt. Freilich ist weder der Ort, noch die Grösse dieses Minimums aus der INGERSOLL'schen grafischen Darstellung der Messungsresultate sehr genau zu entnehmen. Ferner wurden die Werte von n und k aus den INGERSOLL'schen Messungen [3]) über die gewöhnlichen optischen Konstanten von Kobalt

[1]) L. R. INGERSOLL, Phil. Mag. (6), **11**, p. 41, bes. 66, 1906.
[2]) W. VOIGT, Magnetooptik p. 321.
[3]) L. R. INGERSOLL, Astrophys. Journ. **32**, p. 265, 1910.

herausgezogen. Die folgende Tabelle enthält die benutzten Daten sowie die daraus abgeleiteten Zahlwerte Q und q. Bei der Unsicherheit aller Zahlen genügte eine Berechnung mit dem Rechenschieber.

λ =	1,25	1,75	2,15
n =	4,50	5,53	5,65
k =	1,40	1,23	1,25
${}_1\vartheta$ =	76°	74°	67°
ϑ_2 =	85°	85°	85°
Q =	0,046	0,043	0,044
q =	−57°	−69°	−73°

Der Verlauf von Q und q entspricht hiernach bei Kobalt ähnlich wie bei Stahl dem bei einem idealen Metall zu erwartenden, denn die Schwankungen von Q liegen durchaus im Bereich der vorhandenen Ungenauigkeit, und q strebt anscheinend dem Grenzwert $-90°$ zu. Bezüglich des Verlaufes von n und k gilt dasselbe, was oben zu den Zahlen für Stahl bemerkt ist.

4. Nach dem vorstehenden kann man bei den grössten der von Herrn Ingersoll benutzten Wellenlängen für Stahl und Kobalt mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit die für ideale Metalle geltenden Formeln anwenden. Dies gestattet eine interessante Folgerung.

Beruht der Kerr-Effekt auf denselben Vorgängen, wie der Zeeman-Effekt, so besitzt der in jenen Formeln auftretende Parameter s den Wert

$$s = -\frac{e}{mc} H;$$

da nun bei bekanntem Q und q durch die Formel (18) s berechenbar ist, so kann man daraus auch den Wert von H gewinnen, das heisst die Stärke des Magnetfeldes ableiten, das bei den Ingersoll'schen Beobachtungen auf die in Stahl und Kobalt vorhandenen Leitungselektronen wirkte. In der Tat folgt aus (18)

$$\frac{Qv}{\left(\frac{-e}{mc}\right)\cos q} = H. \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (24)$$

Nehmen wir (gemäss $\lambda = 2{,}10\,\mu$) an $\nu = 9.10^{14}$, ferner $-e/mc = 1{,}77.10^7$, dazu für Stahl $Q = 0.060$, $q = -72°$, für Kobalt $Q = 0{,}045$, $q = -73°$ so ergiebt sich H im ersten Falle gleich 10^7, im zweiten gleich $0{,}8 \cdot 10^7$. Dabei waren die äusseren wirksamen Felder nach den Angaben von Ingersoll resp. gleich $2{,}5 \cdot 10^4$ und $1{,}4 \cdot 10^4$.

Diese Resultate erscheinen sehr überraschend. Gewiss deutete der von Kundt und seinen Nachfolgern gefundene enorme Betrag und

eigenartige Verlauf des Faraday-Effektes bei den ferromagnetischen Metallen auf das Walten ganz singulärer Umstände innerhalb dieser Körper. DRUDE[1]) hat deshalb versucht, die Vorstellungen, die LORENTZ der Theorie des ZEEMAN-Effektes zu Grunde gelegt hat, durch die Berücksichtigung rotierender Molekularbewegungen zu ergänzen resp. zu ersetzen, — die Leitungselektronen konnte er aber damit nicht aufgeben. Nun hat sich nach dem oben Entwickelten gezeigt, dass für sehr lange Wellen der Verlauf des (aequatorialen) KERR-Effektes bei Eisen und Kobalt sich als überwiegend auf den Leitungselektronen beruhend auffassen lässt; dabei ergiebt sich, dass letztere im Falle angenäherter Sättigung ganz ungeheuern Magnetfeldern (von der Ordnung von 10^7) unterliegen müssen. Felder von dieser Grössenordnung, natürlich in lokal vielfältig wechselnder Intensität, müssten hiernach zwischen den Molekülen dieser Metalle herrschen, während die Kontinuumtheorie dergleichen nicht ergiebt.

Selbstverständlich sind die vorstehend an einander gereihten Schlüsse nicht zwingend. Dass der KERR-Effekt bei sehr langen Wellen etwa so verläuft, als wirkten ausschliesslich Leitungselektronen, beweist nicht, dass dies in Wahrheit der Fall ist. Immerhin ist schon die erstere Tatsache gegenüber der Unklarheit, in der wir uns bez. der Dispersion der magneto-optischen Effekte in Metallen bislang befinden, von Interesse, und es scheint nicht zu kühn, versuchsweise eine Konsequenz aus der Tatsache zu ziehen.

Göttingen, 1 Mai 1915.

Natuurkunde — De Heer LORENTZ biedt eene mededeeling aan van den Heer P. EHRENFEST over: *„Opmerkingen over de capillariteitstheorie van den kristalvorm."*

(Mede aangeboden door den Heer KAMERLINGH ONNES).

§ 1. W. GIBBS[2]) en P. CURIE[3]) hebben, zooals bekend is de volgende opvatting ontwikkeld en er nadere thermodynamische gronden voor gegeven. Een krystal bevindt zich in een oplossing slechts dan in thermodynamisch evenwicht, als het die gedaante heeft, waarbij zijn oppervlakte-energie een kleinere waarde heeft dan bij elken

[1]) P. DRUDE, Optik. p. 407, Leipzig 1912.

[2]) W. GIBBS: Thermodyn. Studiën p. 320.

[3]) P. CURIE: Bull. de la Soc. Min. de France **8** (1885) p. 145 of Oeuvres p. 153. Men zie voor de betrekkingen tusschen de theoriën van GIBBS en CURIE.
J. J. P. VALETON: Kristalvorm en oplosbaarheid. Proefschr. Amsterdam 1915. Ber. d. Sächs. Ges. d. Wiss. **67**, (1915).

anderen vorm met denzelfden inhond. Dat deze evenwichtsgedaante niet de bol is (d.i. de vorm met het kleinste oppervlak), maar een polyeder, berust volgens Gibbs en Curie op de volgende omstandigheid. De oppervlakte-energie van een oppervlakte-element hangt in een kristallijne substantie van de oriënteering van het vlakte-element met betrekking tot de kristallijne substantie af, d.i. van de indices der vlakte-elementen en wel in verschillende stoffen nog op verschillende manier.

Zijn $k_1, k_2, k_3, \ldots$ de capillariteitsconstanten van de verschillend georiënteerde begrenzingsvlakken; $S_1, S_2, S_3, \ldots$, de overeenkomstige grootten der oppervlakken, V het volume van het kristal, dan is dus de evenwichtsvorm gekarakteriseerd door de voorwaarde:

$$\Sigma\, k_h\, S_h = \text{minim. bij } V = \text{const.} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

G. Wulff [1]) heeft uit (1) een merkwaardig elegante meetkundige eigenschap van de evenwichtsfiguren afgeleid, die de volgende uiteenzettingen voor ons veel gemakkelijker maakt: In een door de minimumvoorwaarde (1) gekarakteriseerde figuur bestaat altijd een punt W (wij zullen dit het punt van Wulff noemen) zoodanig gelegen, dat de afstanden $n_1, n_2, \ldots$ van de verschillende oppervlakken $S_1, S_2 \ldots$ van W recht evenredig zijn met de constanten $k_1, k_2, \ldots$:

$$n_1 : n_2 : n_3 : \ldots = k_1 : k_2 : k_3 : \ldots \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

Dit theorema van Wulff levert ons onmiddellijk een constructie van de evenwichtsfiguur, indien voor elke richting van de normaal de overeenkomstige waarde van k gegeven is. Zet vanuit een willekeurig punt W van de ruimte in alle richtingen stukken uit, die evenredig zijn met de correspondeerende k's en breng door hunne eindpunten vlakken loodrecht erop aan: in de omgeving van W blijft dan een ruimte over, waar geen dezer vlakken indringt — deze ruimte is de gezochte krystalvorm. Men ziet hier onmiddellijk in, dat oppervlakken met een relatief groote waarde van k zoo ver van W verwijderd liggen, dat zij van de begrenzing van het krystal geen deel meer kunnen uitmaken [2]).

---

[1]) G. Wulff: Zschr. f. Krystallogr. **34** (1901) p. 449. Het bewijs, dat Wulff nog onvolkomen gegeven had, is door Hilton later verbeterd:

H. Hilton Centralbl. f. Miner. 1901 p. 753 = Mathem. Crystallogi. (Oxford 1903) p. 106. Zie ook H. Liebmann. z. f. Kryst. **53** (1914) p. 171.

[2]) In het regulaire systeem mogen b.v. de k's der kubusvlakken k_1 zijn, die der octaëdervlakken k_2. Opdat de octaëdervlakken naast die van den kubus optreden, is noodig, dat:

$$\frac{1}{\sqrt{3}} < \frac{k_1}{k_2} < \sqrt{3}.$$

Zie: Curie loc. cit. en Wulff loc. cit.

De „wet der (kleine) rationale indices" komt dus in deze theorie daardoor tot stand, dat de oppervlakken met *kleine* indexgetallen in het algemeen ook bijzonder *kleine* capillariteitsconstanten k bezitten moeten.

Zooals wel bekend is, speelt deze theorie van GIBBS en CURIE een zeer groote rol in de krystallographische literatuur. Men heeft er menigvuldige krystallographische toepassingen van gemaakt [1]); ze af en toe uitgebreid, doordat men naast „oppervlakte-energieën" $k_1, k_2, \ldots$ ook nog „ribbenenergieën" en „hoekpuntenenergieën" invoerde en deze mee in 't spel liet ter bepaling van de evenwichtsfiguur [2]); in de laatste jaren heeft het ook niet aan critiek ontbroken, die af en toe zelfs tot volledig verwerpen der opvatting van GIBBS en CURIE komt [3]).

Daarentegen zijn, naar het schijnt, behalve aanwijzingen van SOHNKE [4]), die aansluiten bij de opvattingen van BRAVAIS, nog geen pogingen gedaan, de *energetische* theorie van GIBBS en CURIE te interpreteeren in een *moleculair schema*. Een dergelijke poging zou des te meer te wenschen zijn, omdat men in dit gebied een geheele rij van duistere of paradoxale punten heeft te analyseeren.

Bij de groote moeilijkheden, die hier te overwinnen zijn, zou ik mij tot een enkel van deze punten willen beperken en aantoonen, hoe men dit aan de hand van een extreem vereenvoudigd moleculair schema geheel kan ophelderen. Men overziet bij die gelegenheid ook scherper, hoe veel nog te doen blijft om andere punten op te helderen.

§ 2. *Hangt de capillariteitsconstante van een krystalvlak continu of discontinu van zijn oriënteering af? — Het probleem der vicinale vlakken.*

De polyëdrische gedaante der krystallen en de wet der kleine rationale indices doet licht de veronderstelling van een *discontinue* afhanklijkheid ontstaan, ze schijnt dan ook, tenminste impliciet, door

[1]) Grootendeels om uit den krystalvorm iets te kunnen besluiten over de structuur zie: FEODOROW, Z. f. Kryst. Bd. 34—53, zie ook de toepassing op tweelingsvormingen: H. HILTON. The energy of twin crystals. Mineralog. Magazine **15** (1909) p. 245.

[2]) BRILLOUIN. Ann. Chim. Phys [7] 6 (1895) p. 540; VERNADSKY. Bull. de la Soc. Imp. de Naturalistes de Moscou 1902 p. 495; P. PAWLOW. Zschr. f. Kryst. **40** (1905) 189; **42** (1906) 120; Zschr. f. phys. Ch. 72 (1910) p. 385.

[3]) A. BERTHOUD. Journ. de Chim. phys. **10** (1912) p. 624; G. FRIEDEL. Journ. de chim. phys. **11** (1913) p. 478. — Zie ook J. J. P. VALETON. Proefschrift l.c.

[4]) F. SOHNKE. Ueber Spaltungsflächen und natürliche Krystallfl. Z. f. Kryst. **13** (1888) p. 214.

de meeste krystallographen gemaakt te zijn, zoodra ze zich van de theorie van GIBBS en CURIE bedienden. Expliciet vindt men ze uitgesproken in twee vaak geciteerde verhandelingen van F. SOHNKE en G. WULFF [1]). Deze beide autoren nemen namelijk aan, dat de *capillariteitsconstante* van een krystalvlak (afgezien van een factor, die met de oriënteering continu verandert) *omgekeerd evenredig is met de netdichtheid van het bedoelde vlak* [2]).

Deze netdichtheid echter is, zooals bekend is een zeer discontinue functie der oriënteering: zoo is b.v. voor irrationaal georiënteerde vlakken, die tegenover het vlak (1, 1, 1) zoo weinig als men wil gedraaid zijn, de netdichtheid nog altijd oneindig klein in verhouding tot die van het vlak (1, 1, 1). Men ziet hier onmiddellijk de buitengewone rol der vlakken met de kleinste indices.

Ondanks dit beroep op den samenhang met de netdichtheid zal men de veronderstelling, dat de capillariteitsconstante *discontinu* van de oriënteering afhangt toch zeer ongewoon, zoo al niet geheel paradoxaal vinden! Ook beteekent zij een groote moeilijkheid voor het veelvuldig optreden der z.g. „vicinale vlakken".[3])

Want volgens SOHNKE en WULF zouden deze vlakken met bijzonder groote indices (die practisch irrationaal georiënteerd zijn) buitengewoon groote oppervlakte-energie bezitten. Men is natuurlijk bereid afwijkingen van de theoretische evenwichtsfiguur toe te geven, in aanmerking genomen de nooit geheel buiten te sluiten kleine storingen (ongelijkmatigheden in de temperatuur, storingen in de concentratie enz.). Maar toch totaal onopgehelderd en zelfs paradoxaal blijft het dan, als deze kleine storingen nu juist die vlakken met extreem groote oppervlakte-energie doen ontstaan en wel degene, die zeer dicht bij de oppervlakken met bijzonder kleine liggen.[4])

[1]) F. SOHNKE. Zeitschr. f. Krystallogr. **13** (1888) p. 221; G. WULFF. Zeitschr. f. Krystallogr. **34** (1901) p. 526. Bij GIBBS en CURIE vindt men geen nadere aanwijzing over het continue of discontinue karakter der afhanklijkheid.

[2]) WULFF karakteriseert op de volgende manier de kern van het denkbeeld van SOHNKE. gedeeltelijk met SOHNKE's eigen woorden: „Nach Sohnke muss ein Zusammenhang zwischen der Oberflächenergie einer Kristallfläche und ihrer Flächendichtigkeit bestehen. Nämlich für eine Fläche von dichtester Besetzung können die Molekularkräfte keine Arbeit mehr leisten, weil die Theilchen einander nicht weiter genähert werden können: *die potentielle Energie einer solchen Fläcke muss also ein Minimum sein.* In dem Masse, als die Flächendichtigkeiten der verschiedenen Krystallflächen geringere sind, müssen die Oberflächenergieen (Capillarconstanten) grösser sein ....

[3]) Onder „vicinale vlakken" verstaat men vlakken, die uiterst weinig in ligging verschillen van de vlakken met kleine indices.

[4]) H. MIERS, Rep. of the Brit. Assoc. 1894 p. 654; Z. f. Kr. **39** (1904) p. 220 heeft experimenteel getoond door nauwkeurige goniometrische metingen gedurende

§ 3. *Meetkundig-physische interpretatie van de capillariteitsconstante voor een speciaal moleculair schema; de oppervlakte-energie komt daarbij als continue functie van de oriënteering voor den dag en levert toch als evenwichtsfiguur een polyeder op. De rol der „vicinale vlakken."*

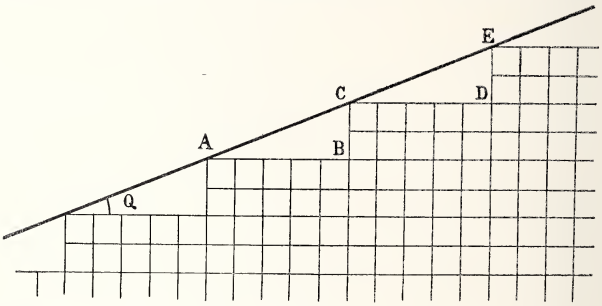
Om dat punt scherp te laten uitkomen, waarop het hier alleen aankomt, nemen wij een uiterst vereenvoudigd moleculair schema te hulp:

1. een tweedimensionaal i.pl.v. een driedimensionaal;

2. wij zien van de warmtebeweging af en zoeken dienovereenkomstig eenvoudig de moleculaire groepeeringen op met de kleinste potentieele energie;

3. de moleculen mogen vierkanten zijn, die er naar streven, hunne zijden vlak tegen elkander aan te leggen. (Wij zouden even goed cirkelvormige moleculen met vier valentiepunten kunnen gebruiken).

Ons zij een enorm groot aantal van dergelijke vierkante moleculen gegeven. Wij zoeken die groepeering op, waarbij de maximale „verzadiging" der moleculen zich ingesteld heeft. *Volledige* verzadiging,



waarbij alle molecuulzijden belegd zijn, is natuurlijk onmogelijk — de uiterste rand van het „krystal" bestaat toch minstens uit onverzadigde molecuulzijden. Zij in fig. 1 de lijn $ABCDE\ldots$ een stuk van den *„werkelijken"* rand, de lijn $ACE\ldots$ van den *„schijnbaren"* rand. Stellen wij:

$$ABC = \triangle\sigma \quad \text{en} \quad AC = \triangle s$$

dan is:

$$\triangle\sigma = (\cos\varphi + \sin\varphi)\,\triangle s.$$

---

den groei van aluin-kristallen, dat praktisch nooit de vlakken met kleine indices (in dit geval 1, 1, 1), maar bijna steeds vicinale vlakken optreden. Zie ook C. Viola, Z. f. Kr. **35** p. 332.

De maximale verzadiging is klaarblijkelijk voor die groepeering der moleculen bereikt, waarvoor de lengte van den werkelijken rand, d. i.

$$\Sigma \Delta\sigma = \Sigma k \Delta s \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

zoo klein mogelijk uitvält. In ons schema speelt dus de grootheid:

$$k = \cos\varphi + \sin\varphi \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (3)$$

de rol van den capillariteitsfactor.

Men ziet dat:

A de capillariteitsfactor k hier een *continue functie* is van de oriënteering van het element van den schijnbaren rand, waarom het gaat. (Om een graphische voorstelling te verkrijgen, beschouwe men als functie van de richting der normalen op het randelement en zette van een punt W in alle richtingen afstanden uit evenredig met de waarden van k voor deze richting der normalen. Men verkrijgt de in figuur (2) gestippelde kromme, die uit 4 cirkelbogen samengesteld is.)

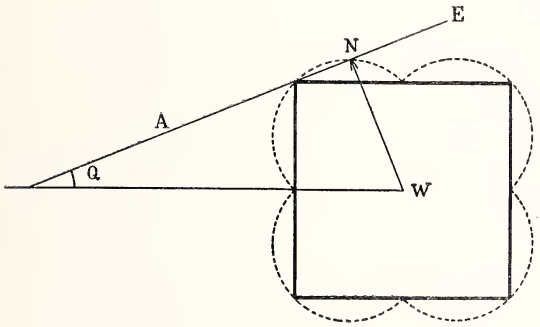


Fig. 2.

B. Toch is de hieraan beantwoordende „evenwichtsvorm" een quadraat. Dit is onmiddellijk in te zien met behulp van de in § 1 vermelde constructie. Zie fig. 2: W is het Wulff'sche punt; WN is evenredig aan k voor deze richting der normaal. Construeert men de rechte AE voor alle richtingen WN, dan omhullen ze tezamen het in fig. 2 geteekende quadraat [1]).

C. Het optreden van „vicinale vlakken" beteekent in ons schema

[1]) Door kleine veranderingen in de definitie van het schema kan men een andere afhankelijkheid van k van de oriënteering, en dus andere evenwichtspolygonen krijgen.

geen noemenswaardige afwijking van het minimum van energie. Want onze k hangt continu van de oriënteering af, en de vicinale vlakken zijn slechts uiterst weinig gedraaid ten opzichte van de vlakken van den evenwichtsvorm. Hier komt de tegenstelling met de veronderstelling van SOHNKE en WULFF scherp uit.

D. Streng genomen kan de evenwichtsvorm het slechts in bijzondere gevallen zonder vicinale vlakken stellen. Inderdaad: is het aantal der molekulen toevallig het quadraat van een geheel getal, dan wordt de evenwichtsvorm exact een quadraat. Wanneer men echter successief meer molekulen toevoegt, dan moeten ze zich om maximale verzadiging te krijgen ergens tegen het quadraat aanleggen, wat tot vicinale vlakken leidt.

(In de formules van § 1 blijft deze omstandigheid verborgen, omdat daar zoo gerekend wordt alsof het minimum tegenover *infinitesimale* vormveranderingen bepaald moet worden. Hier merken we echter dat het gaat om de toevoeging of verplaatsing van een *geheel aantal* molekulen.)

§ 4. *Opmerkingen.*

A. Is een bepaald aantal molekulen oorspronkelijk in den vorm van twee quadraten van verschillende grootte gegroepeerd, dan laat de potentiëele energie zich nog verminderen doordat men een rij moleculen van het kleine quadraat wegneemt en tegen het groote quadraat aanlegt. Evenzoo treedt energie-afname op, wanneer men een rechthoekige groepeering van de molekulen in een quadratische omzet. Zoolang we geen temperatuurbeweging in aanmerking nemen en niet het oplossings- of sublimatieproces beschouwen, kunnen we natuurlijk niet overzien of in ons moleculairschema deze overgangen spontaan zullen geschieden. Een eenigermate betrouwbare behandeling van deze vraag schijnt mij moeilijk, omdat het daarbij aankomt op de oneffenheden van den rand; d.w.z. op die molekulen die op een bepaald oogenblik slechts enkelvoudig of tweevoudig gebonden zijn, in plaats van drievoudig.

B. Experimenteel is bewezen, dat voor krystalpoeder b.v. van gips met ongeveer 1 micron straal de verzadigingsconcentratie van de oplossing erombeen nog merkbaar van den straal afhangt. Maar bij een straal van eenige microns verliest deze afhanklijkheid hare beteekenis al tegenover storingen van allerlei aard. Op grond hiervan zal men nu moeten betwijfelen, of de onder A besproken veranderingen spontaan zullen optreden en of de practisch optredende krystalvormen werkelijk overeenkomen met een minimum van opper-

vlakte-energie.[1]) Voor korten tijd heeft VALETON[2]) deze opvatting op de volgende manier geformuleerd:

„Bij *microscopische* en *submicroscopische* krystallen heeft de oppervlakteenergie een meetbaren invloed op de oplosbaarheid. Zulke krystallen kunnen met een oplossing slechts dan in evenwicht zijn, als hun vorm correspondeert met het minimum van oppervlakteenergie. Bij *macroscopische* krystallen is deze invloed practisch niet voorhanden. Het evenwicht van deze krystallen is met betrekking tot den krystalvorm *indifferent*."

C. Voor ons speciaal model is de geheele nog ongebruikte voorraad energie in de eene uitdrukking

$$\Sigma k\, \Delta s$$

samen te vatten, waarmee in het driedimensionale geval de *oppervlakte*-energie van het krystal overeenstemt; daarnaast blijft niets meer over, wat aan een energie van *hoekpunten* of *ribben* in het driedimensionale geval zou kunnen beantwoorden, waarmee BRILLOUIN, VERNADSKY en PAWLOW[3]) werken. Nu kan men echter het model algemeener maken, doordat men bovendien b.v. nog die isotrope attractiekrachten tusschen de moleculen laat bestaan, waarmee LAPLACE, GAUSS en VAN DER WAALS werken met werkingssferen, die nog vele moleculen bevatten.[4]) Opmerkenswaardig is, dat dan inderdaad nog speciale ribben en hoekpunten-energieën optreden, wier getalwaarde voorloopig nog onbepaald blijft.[5])

D. Op de moleculaire interpretatie der splijtrichtingen zijn we

[1]) A. BERTHOUD, Journ. de Chim. Phys. **10** (1912) p. 624. — G. FRIEDEL, Journ. de Chim. Phys. **11** (1913) p. 478.

[2]) l.c. p. 42. Verg. daarin de nadere opgaven over de proeven van HULETT Z. f. phys. Ch. **37** (1901) 385 met krystalpoeder van gips en bariumsulfaat.

[3]) Zie de citaten in § 1.

[4]) In samenhang hiermee zij nog melding ervan gemaakt, dat EINSTEIN Ann. d. Phys. **34** (1911) p. 165, uit de wet van Eötvös tot het besluit komt, dat men ook in vloeistoffen slechts tusschen die naburige moleculen, die elkaar onmiddellijk aanraken een attractie mag aannemen.

[5]) Bij de gebruikelijke afleiding van de grondvergelijkingen der capillariteit vallen de desbetreffenden termen weg, omdat men in een bepaald punt der afleiding van de aanname gebruik maakt, dat de kromtestralen van het oppervlak overal boven een bepaalde eindige waarde blijven. Verg. o.a. H. MINKOWSKI, Art. Kapillarität, Math. Encykl. V. 9, § 14, overgang tusschen vergelijking (24) en (26). Deze veronderstelling geldt vooreerst niet bij krystalkanten en -hoeken, maar bovendien ook b.v. bij de kant waarin 3 vloeistoffen aan elkaar raken. BRILLOUIN, Ann. Chim. et Phys. [7] **6** (1895) p. 540 heeft getoond dat de structuur der groeve die ontstaat bij het krassen van glas en andere stoffen hoofdzakelijk juist door de kanten- en hoeken energie bepaald wordt.

voorloopig niet nader ingegaan. Nieuwere ideeën daaromtrent vindt men in een studie van P. P. Ewald [1]) over de structuur van diamant. Het zou interessant zijn vast te stellen of men ook bij het splijtingsproces in den regel met vicinale vlakken der ideale splijtingsvlakken te doen heeft. Overigens zou 't voor een volledige analyse van het splijtingsproces niet voldoende zijn na te gaan welke splijtvlakken een minimum van bindingen verbreken; de oriënteering der breukvlakken wordt principieel mede door de aan de splijting voorafgaande elastische deformatie bepaald.

Natuurkunde. — De Heer Lorentz biedt eene mededeeling aan van den Heer G. J. Elias: *„Over eene algemeene electromagnetische stelling en hare toepassing op den magnetischen toestand eener getordeerde ijzeren staaf"*.

(Mede aangeboden door den Heer H. Kamerlingh Onnes).

Reeds Wiedemann heeft waargenomen, dat in eene longitudinaal resp. circulair gemagnetiseerde ijzeren staaf tengevolge van torsie eene circulaire resp. longitudinale magnetisatie ontstaat. Bovendien ontdekte hij, dat eene staaf, die tegelijk longitudinaal en circulair gemagnetiseerd is, zich tordeert. Deze waarnemingen vormden het uitgangspunt van de navolgende beschouwingen.

In een magnetisch veld, waarin de magnetische inductie eene willekeurige, van punt tot punt veranderlijke, vectorfunctie van de magnetische kracht kan zijn, terwijl de media in het veld ook t.o.v. het geleidingsvermogen anisotroop kunnen zijn, doch waarbij zich geen verschijnselen van hysteresis voordoen, geldt voor de magnetische veldenergie de betrekking

$$T = \frac{1}{c}\int \Sigma\, i dM \text{ [2])} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

. Hierin beteekent i den stroom in een stroomdraad, M de door dezen draad omspannen inductievloeiing, terwijl c de verhouding der electromagnetische tot de electrostatische eenheid van electriciteit voorstelt. De sommatie strekt zich uit over alle stroomdraden, terwijl geïntegreerd moet worden van af M voor $i = 0$ tot de eindwaarde, die M verkrijgt.

[1]) Ann. d. Phys. **44** (1914) p. 281.

[2]) In deze en volgende formules is het Lorentz'sche systeem van eenheden gebezigd.

1. Beschouwen we thans twee lineaire stroomgeleiders (stroomdraden), waarin stroomen i_1 en i_2 loopen. Zij M_1 de inductievloeiing door den eersten, M_2 die door den tweeden stroomdraad. Veranderen M_1 en M_2 oneindig weinig, dan volgt uit (1)

$$d\,T = \frac{1}{c}\,(i_1 dM_1 + i_2\,dM_2),$$

waarvoor we kunnen zetten

$$dT = \frac{1}{c}\,d\,(i_1 M_1 + i_2\,M_2) - \frac{1}{c}\,M_1\,di_1 - \frac{1}{c}\,M_2\,di_2.$$

Het eerste lid dezer vergelijking is eene totale differentiaal, aangezien T door i_1 en i_2 volkomen bepaald is, derhalve moet

$$M_1\,di_1 + M_2\,di_2$$

ook eene totale differentiaal zijn, waaruit volgt

$$\frac{\partial M_1}{\partial i_2} = \frac{\partial M_2}{\partial i_1}\,^{1}), \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

d. w. z. de vermeerdering der inductievloeiing door den eersten stroomdraad, veroorzaakt door eene oneindig kleine stroomverandering in den tweeden, is gelijk aan de vermeerdering der inductievloeiing door den tweeden stroomdraad, veroorzaakt door eene gelijke stroomverandering in den eersten.

Eene vermeerdering der inductievloeiing dM zal een stroomstoot tengevolge hebben, waarbij door iedere doorsnede van den stroomdraad de hoeveelheid electriciteit

$$de = -\frac{1}{c}\frac{dM}{w}$$

gaat, als w den weerstand van den stroomdraad voorstelt. Het negatieve teeken beteekent, dat de richting van den stroomstoot in linksche cyclische orde is met de vermeerdering der inductievloeiing.

Neemt nu de stroom i_1 toe met het oneindig kleine bedrag di_1, dan zal de inductievloeiing door den tweeden stroomkring toenemen met

$$dM_2 = \frac{\partial M_2}{\partial i_1} di_1.$$

Dientengevolge zal er gedurende korten tijd in den tweeden geleider een inductiestroom vloeien. Heeft na afloop van dezen tijd de stroom in dezen geleider weer dezelfde waarde als te voren, dan bedraagt de „integraalstroom", d. w. z. de totale door den inductiestroom in beweging gebrachte hoeveelheid electriciteit

---

[1]) Voorzoover ik heb kunnen nagaan is deze betrekking, evenals de verderop volgende (3), (8), (15) en (17), nieuw.

$$de_2 = -\frac{1}{c} \cdot \frac{dM_2}{w_2} = -\frac{1}{c \cdot w_2} \frac{\partial M_2}{\partial i_1} di_1.$$

Op dezelfde wijze zal bij eene oneindig kleine verandering van i_2 de integraalstroom in den eersten geleider bedragen

$$de_1 = -\frac{1}{c \cdot w_1} \frac{\partial M_1}{\partial i_2} di_2.$$

Is $di_1 = di_2$, dan volgt hiernit met behulp van (2)

$$w_1 de_1 = w_2 de_2 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (3')$$

Duiden we met $\frac{\partial e_1}{\partial i_2}$ resp. $\frac{\partial e_2}{\partial i_1}$ aan het quotiënt van den integraalstroom in den eersten resp. tweeden geleider en de stroomverandering in den tweeden resp. eersten geleider, dan kunnen we ook schrijven

$$w_1 \frac{\partial e_1}{\partial i_2} = w_2 \frac{\partial e_2}{\partial i_1} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (3)$$

Ingeval de permeabiliteit onafhankelijk is van de veldsterkte, zoodat $\mathfrak{B}$ in het algemeen eene lineaire vectorfunctie is van $\mathfrak{H}$, zijn zoowel $\mathfrak{H}$ als $\mathfrak{B}$ lineaire vectorfuncties van i_1 en i_2, derhalve M_1 en M_2 insgelijks. Dan kan geschreven worden:

$$\left.\begin{aligned} M_1 &= L_{11} i_1 + L_{12} i_2 \\ M_2 &= L_{21} i_1 + L_{22} i_2 \end{aligned}\right\} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (4)$$

Uit (2) volgt dan de bekende stelling:

$$L_{12} = L_{21} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (5)$$

d.w.z. bij gelijke stroomen in beide draden zendt de eerste evenveel inductielijnen door den tweeden als de tweede door den eersten. Voor dit geval wordt de magnetische veldenergie volgens (1):

$$T = \frac{1}{2c} L_{11} i_1^2 + \frac{1}{c} L_{12} i_1 i_2 + \frac{1}{2c} L_{22} i_2^2 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (6)$$

Neemt de stroom in den eersten draad toe met di_1, den bedraagt de integraalstroom in den tweeden draad

$$de_2 = -\frac{dM_2}{c \cdot w_2} = -\frac{L_{21} \cdot di_1}{c \cdot w_2}.$$

Eveneens vloeit bij toeneming van den stroom in den tweeden geleider met di_2 door den eersten de integraalstroom

$$de_1 = -\frac{L_{12} \cdot di_2}{c \cdot w_1}.$$

Beide uitdrukkingen kunnen geïntegreerd worden. Stellen e_1 resp. e_2 de integraalstroomen voor, die bij toeneming van den stroom in den tweeden resp. eersten stroomdraad tot hetzelfde bedrag i door den

eersten resp. tweeden draad vloeien, dan bestaat tusschen deze hoeveelheden de betrekking

$$e_1 w_1 = e_2 w_2 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (7)$$

2. We zullen thans het geval beschouwen, dat de functie, die het verband tusschen $\mathfrak{B}$ en $\mathfrak{H}$ weergeeft, in sommige deelen van het veld veranderlijk is. Deze veranderlijkheid is in zeer algemeenen zin bedoeld; we kunnen er ons b.v. onder denken eene afhankelijkheid van volume, druk, temperatuur enz., of wel veranderingen tengevolge van elastische deformaties, terwijl ook bewegingen van deelen der middenstof er onder verstaan kunnen worden. We zonderen echter zoodanige veranderingen uit, die gepaard gaan met bewegingen van de stroomgeleiders of deelen er van. Laat de veranderlijkheid tot uitdrukking komen door middel van den algemeenen coördinaat α. De inductievloeiingen door de stroomdraden zullen dan ook in het algemeen van α afhangen. De betrekking (2) geldt bij eene verandering van α zoowel vóór als na de verandering, zoodat we verkrijgen

$$\frac{\partial}{\partial \alpha}\frac{\partial M_1}{\partial i_2} = \frac{\partial}{\partial \alpha}\frac{\partial M_2}{\partial i_1},$$

waarvoor we kunnen schrijven, aangezien

$$\frac{1}{c} dM_1 = - w_1 de_1 \qquad \frac{1}{c} dM_2 = - w_2 de_2$$

$$\frac{\partial}{\partial \alpha}\left(w_1 \frac{\partial e_1}{\partial i_2}\right) = \frac{\partial}{\partial \alpha}\left(w_2 \frac{\partial e_2}{\partial i_1}\right), \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (8)$$

wanneer we aan de partiëele differentiaalquotiënten $\frac{\partial e_1}{\partial i_2}$ en $\frac{\partial e_2}{\partial i_1}$ analoge beteekenis hechten als boven bij (3). Zijn de weerstanden niet van α afhankelijk, dan komt er

$$w_1 \frac{\partial}{\partial i_2}\frac{\partial e_1}{\partial \alpha} = w_2 \frac{\partial}{\partial i_1}\frac{\partial e_2}{\partial \alpha} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (8')$$

We kunnen deze betrekking als volgt onder woorden brengen. Achtereenvolgens meten we vier hoeveelheden electriciteit: 1°. den integraalstroom $(de_1)_{i_1, i_2}$ in den eersten geleider, die het gevolg is van de verandering $d\alpha$, waarbij in de beide geleiders de stroomen i_1 en i_2 loopen; 2°. den integraalstroom $(de_2)_{i_1, i_2}$, die onder dezelfde omstandigheden in den tweeden geleider vloeit; 3°. den integraalstroom $(de_1)_{i_1, i_2 + di}$ in den eersten geleider, die het gevolg is van dezelfde verandering als onder 1°, echter met dit verschil, dat de stroom in den tweeden geleider $i_2 + di$ is; 4°. den integraalstroom $(de_2)_{i_1 + di, i_2}$ in den tweeden geleider, die het gevolg is van dezelfde

verandering als onder 2°, echter met dit verschil, dat de stroom in den eersten geleider $i_1 + di$ is.

Nu moet volgens (8') het verschil van $(de_1)_{i_1, i_2}$ en $(de_1)_{i_1, i_2 + di}$, vermenigvuldigd met den weerstand van den eersten geleider, gelijk zijn aan het verschil van $(de_2)_{i_1, i_2}$ en $(de_2)_{i_1 + di, i_2}$, vermenigvuldigd met den weerstand van den tweeden geleider.

Is het verband tusschen $\mathfrak{B}$ en $\mathfrak{H}$ lineair, dan zal bij verandering van α de betrekking (7) zoowel vóór als na de verandering gelden, zoodat er komt in 't algemeen

$$\frac{\partial}{\partial \alpha}(w_1 e_1) = \frac{\partial}{\partial \alpha}(w_2 e_2) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (9)$$

Zijn de weerstanden niet van α afhankelijk, dan komt er

$$w_1 \frac{\partial e_1}{\partial \alpha} = w_2 \frac{\partial e_2}{\partial \alpha} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (9')$$

d.w.z.: wanneer in den eersten stroomdraad een stroom i loopt, terwijl de tweede stroomloos is, en de verandering $d\alpha$ gepaard gaat met een integraalstroom de_2 in den tweeden geleider, dan zal het product van de_2 met den weerstand van den tweeden stroomdraad gelijk zijn aan het product van den weerstand van den eersten stroomdraad met den integraalstroom de_1, die door den eersten stroomdraad vloeit tengevolge van de verandering $d\alpha$, wanneer thans in den tweeden stroomgeleider de stroom i bestaat, terwijl de eerste stroomloos is.

3. Totnutoe beschouwden we slechts lineaire geleiders. Teneinde de boven afgeleide betrekkingen te kunnen toepassen op driedimensionale geleiders, zullen we eerst eene algemeene stelling bewijzen.

We stellen ons een willekeurigen geleider voor, waarin zekere electrische krachten werkzaam zijn. Zij de geleider een anisotroop lichaam, echter van zoodanige symmetrie, dat er drie onderling loodrechte hoofdrichtingen zijn, waarin de stroom met de electrische kracht samenvalt. In dat geval zal zijn

$$\left.\begin{aligned} \mathfrak{J}_x &= \sigma_{11}\mathfrak{E}_x + \sigma_{12}\mathfrak{E}_y + \sigma_{13}\mathfrak{E}_z \\ \mathfrak{J}_y &= \sigma_{21}\mathfrak{E}_x + \sigma_{22}\mathfrak{E}_y + \sigma_{23}\mathfrak{E}_z \\ \mathfrak{J}_z &= \sigma_{31}\mathfrak{E}_x + \sigma_{32}\mathfrak{E}_y + \sigma_{33}\mathfrak{E}_z \end{aligned}\right\}, \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (10)$$

waarbij

$$\sigma_{12} = \sigma_{21} \qquad \sigma_{23} = \sigma_{32} \qquad \sigma_{31} = \sigma_{13}.$$

Laat nu een stelsel electrische krachten $\mathfrak{E}^{(1)}$ een stroom $\mathfrak{J}^{(1)}$ tengevolge hebben, terwijl het stelsel $\mathfrak{E}^{(2)}$ een stroom $\mathfrak{J}^{(2)}$ veroorzaakt. Voor ieder volumeelement zal dan gelden, zooals met behulp van (10) gemakkelijk is in te zien,

$$(\mathfrak{E}^{(1)} \,.\, \mathfrak{J}^{(2)}) = (\mathfrak{E}^{(2)} \,.\, \mathfrak{J}^{(1)}).$$

Over een willekeurig volume van den geleider geïntegreerd geeft dit

$$\int (\mathfrak{E}^{(1)} \,.\, \mathfrak{J}^{(2)}) \,.\, dS = \int (\mathfrak{E}^{(2)} \,.\, \mathfrak{J}^{(1)}) \,.\, dS \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (11)$$

Dit passen we toe op een geleider, bestaande uit twee deelen, waarvan het eene, A, een driedimensionaal lichaam is, terwijl het andere, B, dat als lineair te beschouwen is, in zijn beginpunt P en zijn eindpunt Q contact heeft met het driedimensionale deel. Laat zich in het lineaire deel een galvanometer G, dien we bezigen om den stroom I in het lineaire deel te meten, bevinden. Het geval, dat in dit stelsel willekeurige electrische krachten werkzaam zijn, b.v. afkomstig van inductiewerkingen, die van oogenblik tot oogenblik kunnen veranderen, zullen we met (1) aanduiden, In geval (2) daarentegen laten we in het lineaire deel eene constante electromotorische kracht werken. Er zal dan tusschen de punten Q en P een potentiaalverschil $\varphi_Q - \varphi_P$ bestaan.

In beide gevallen verdeelen we het driedimensionale deel A in de stroomdraden, die den stroom samenstellen. Noemen we den stroom in iederen draad i en duiden we een element van den stroomdraad met ds aan, dan geeft de betrekking (11)

$$\Sigma \int \mathfrak{E}^{(1)}_{s^{(2)}} \,.\, i^{(2)} \, ds^{(2)} = \Sigma \int \mathfrak{E}^{(2)}_{s^{(1)}} \,.\, i^{(1)} \,.\, ds^{(1)}.$$

De integratie heeft hierbij langs de stroomdraden plaats, terwijl de sommatie zich over alle stroomdraden uitstrekt. In het linkerlid kunnen we schrijven $i^{(2)} = \frac{1}{w^{(2)}} (\varphi_Q - \varphi_P)$, als $w^{(2)}$ den weerstand van een stroomdraad in geval (2) voorstelt. Voor elken stroomdraad wordt deze stroom vermenigvuldigd met de lijnintegraal van de electrische kracht in geval (1) langs den draad. In het rechterlid zullen we te onderscheiden hebben tusschen stroomdraden, die binnen het deel A in zichzelf gesloten zijn, en stroomdraden, die in Q aanvangen en in P eindigen. Voor de eerste soort is

$$\int \mathfrak{E}^{(2)}_{s^{(1)}} \, ds_{(1)} = 0,$$

aangezien

$$\mathfrak{E}^{(2)} = - \nabla \varphi.$$

Voor de tweede soort is

$$\int \mathfrak{E}^{(2)}_{s^{(1)}} ds^{(1)} = \varphi_Q - \varphi_P,$$

terwijl verder hiervoor is

$$\Sigma\, i^{(1)} = I\,,$$

als I de stroom is, gemeten met behulp van den galvanometer G. Deelen we beide leden door $\varphi_Q - \varphi_P$, dan komt er ten slotte

$$I = \Sigma \frac{1}{w^{(2)}} \int_{s^{(2)}}^{(1)} \mathfrak{E}\, ds^{(2)}. \quad \ldots \ldots \quad (12)$$

of, in woorden uitgedrukt: den totalen stroom, die door het lineaire deel B vloeit, verkrijgen we door het deel A in die stroomdraden te verdeelen, die het gevolg zijn van de aanwezigheid eener constante electromotorische kracht in het lineaire deel B, vervolgens de electrische kracht $\mathfrak{E}$ langs iederen stroomdraad te integreeren, deze lijnintegralen telkens te deelen door den weerstand van den stroomdraad, en ten slotte van al deze quotiënten de som te nemen.

Noemen we nu een element van een stroomdraad in geval (2) kortweg ds, dan kunnen we, met weglating der indices, ook schrijven

$$I = \Sigma \frac{1}{w} \int_{s} \mathfrak{E}\, ds.$$

Aan iederen stroomdraad mogen we derhalve een fictieven stroom toekennen

$$i = \frac{1}{w} \cdot \int_{Q}^{P} \mathfrak{E}_s\, ds,$$

waaruit volgt

$$i \,.\, w = \int_{Q}^{P} \mathfrak{E}_s\, ds.$$

Anderzijds geldt volgens de wet van Ohm voor het lineaire deel, wanneer W_0 den weerstand hiervan voorstelt

$$I \,.\, W_0 = \int_{P}^{Q} \mathfrak{E}_s\, ds.$$

Door optelling van de laatste twee betrekkingen komt er

$$iw + I\, W_0 = \int \mathfrak{E}_s\, ds,$$

waarbij de integratie langs den geheelen kringloop wordt uitgestrekt. Stellen we

$$\int \mathfrak{E}_s\, ds = E,$$

dan komt er

$$i = \frac{E}{w} - \frac{I W_0}{w}, \quad \ldots \ldots \ldots \quad (13)$$

en verder, door sommatie over alle stroomdraden, en invoerende, dat

$$\Sigma i = I \qquad \Sigma \frac{1}{w} = \frac{1}{W_1},$$

als W_1 de weerstand is van het deel A,

$$I = \frac{W_1}{W_1 + W_0} \Sigma \frac{E}{w} = \frac{W_1}{W} \Sigma \frac{E}{w},$$

als W de weerstand van het geheele systeem is.

Stellen we thans door w een weerstand voor, die $\frac{W}{W_1}$ maal zoo groot is als die van den stroomdraad tusschen Q en P, dan komt er

$$I = \Sigma \frac{E}{w} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (14)$$

De hier ingevoerde weerstand w is feitelijk de weerstand van een geheel rondloopenden stroomdraad, waartoe de boven beschouwde stroomdraden van geval (2) kunnen worden aangevuld door ze in het lineaire deel van den geleider voort te zetten.

De sommatie wordt hier uitgestrekt over alle stroomdraden van het boven met (2) aangeduide geval.

5. We zullen nu het geval van twee stroomgeleiders van de zooeven beschouwde soort, dus elk bestaande uit een driedimensionaal en een lineair deel, beschouwen. Wanneer in deze geleiders, hetzij in één van beiden hetzij in allebei, stroomen loopen, en we willen de inductiewerking nagaan, die het gevolg is van eene verandering, hetzij van den stroom in deze geleiders hetzij van de eigenschappen van het omringende veld, dan mogen we derhalve, volgens het zooeven afgeleide, deze geleiders verdeelen in de stroomdraden, die het gevolg zijn van de aanwezigheid eener constante electromotorische kracht in het lineaire deel dezer geleiders, de inductiewerking in ieder dezer stroomdraden nagaan, en hiervan de som nemen.

Laten de weerstanden der geleiders W_1 en W_2 zijn, de stroomen, gemeten in het lineaire deel I_1 en I_2. We zullen den invloed nagaan eener verandering dezer stroomen. Den eersten geleider kunnen we nu verdeelen in m stroomdraden, elk met een stroom i_1, den tweeden in n stroomdraden, elk met een stroom i_2, zoodat we zullen hebben

$$I_1 = m i_1 \qquad I_2 = n i_2.$$

De weerstand van elken stroomdraad van den eersten geleider bedraagt $m \,.\, W_1$, van den tweeden geleider $n \,.\, W_2$, aangezien de electromotorische kracht bij de verdeeling in stroomdraden voor alle gelijk moet worden aangenomen. Vermeerderen we den stroom in elken stroomdraad van den tweeden geleider met di_2, dan zal de totale

inductievloeiing door den p^{en} stroomdraad van den eersten geleider vermeerderd worden met

$$dM_{1,p} = \sum_n \frac{\partial M_{1,p}}{\partial i_{2,q}} \cdot di_2.$$

Aangezien de weerstand van elken stroomdraad $m \cdot W_1$ bedraagt, verkrijgen we voor den integraalstroom, die door het lineaire deel van den eersten geleider vloeit:

$$de_1 = -\frac{di_2}{c\,m\,W_1} \sum_m \sum_n \frac{\partial M_{1,p}}{\partial i_{2,q}}$$

Hiervoor kan ook geschreven worden

$$de_1 = -\frac{dI_2}{c.m.n.\,W_1} \sum_m \sum_n \frac{\partial M_{1,p}}{\partial i_{2,q}}.$$

Op dezelfde wijze stroomt bij eene verandering dI_1 van den stroom in den eersten geleider door het lineaire deel van den tweeden stroomgeleider de integraalstroom

$$de_2 = -\frac{dI_1}{c.m.n.\,W_2} \sum_m \sum_n \frac{\partial M_{2,q}}{\partial i_{1,p}}.$$

Is nu

$$dI_1 = dI_2,$$

dan volgt, gebruikmakende van (2)

$$W_1 \cdot de_1 = W_2 \cdot de_2 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (15')$$

In het algemeen zal weer zijn

$$W_1 \frac{\partial e_1}{\partial I_2} = W_2 \frac{\partial e_2}{\partial I_1} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (15)$$

waarbij de beteekenis der differentiaalquotiënten analoog is aan die, welke er boven bij (3) aan werd gehecht.

Deze betrekking is analoog aan (3). Ze geldt geheel algemeen, zoolang $\mathfrak{B}$ eene éénwaardige functie van $\mathfrak{H}$, die echter overigens geheel willekeurig kan zijn.

Is de permeabiliteit onafhankelijk van de veldsterkte, zoodat er een lineair verband bestaat tusschen $\mathfrak{B}$ en $\mathfrak{H}$, dan zullen we de betrekking (15) kunnen integreeren, waardoor we verkrijgen

$$W_1 \cdot e_1 = W_2 \cdot e_2 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (16)$$

analoog aan de betrekking (7). Evenals daar zullen hier e_1 resp. e_2 de integraalstroomen beteekenen, die door het linaire deel van den eersten resp. tweeden geleider stroomen, wanneer de stroom in den tweeden resp. eersten geleider van nul tot dezelfde waarde I toeneemt, terwijl de andere geleider stroomloos is.

5. Evenals vroeger voor twee stroomdraden kunnen we ook thans het geval beschouwen van eene oneindig kleine verandering van de functie, die het verband tusschen $\mathfrak{B}$ en $\mathfrak{H}$ aangeeft, in sommige deelen van het veld, als gevolg van eene oneindig kleine verandering van een algemeenen coördinaat α.

In het algemeen zal (15) zoowel vóór als na de verandering van α gelden, zoodat we hieruit verkrijgen, analoog aan (8):

$$\frac{\partial}{\partial \alpha}\left(W_1 \frac{\partial e_1}{\partial I_2}\right) = \frac{\partial}{\partial \alpha}\left(W_2 \frac{\partial e_2}{\partial I_1}\right) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (17)$$

Blijven de weerstanden onveranderd, dan komt er, analoog aan (8')

$$W_1 \frac{\partial}{\partial I_2}\frac{\partial e_1}{\partial \alpha} = W_2 \frac{\partial}{\partial I_1}\frac{\partial e_2}{\partial \alpha} \quad , \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (17')$$

welke betrekking ook voor analoge interpretatie vatbaar is.

In het speciale geval van eene lineaire betrekking tusschen $\mathfrak{B}$ en $\mathfrak{H}$ zullen we op dezelfde wijze verkrijgen, analoog aan (9)

$$\frac{\partial}{\partial \alpha}(W_1 e_1) = \frac{\partial}{\partial \alpha}(W_2 e_2), \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (18)$$

hetgeen bij onveranderlijke weerstanden wordt

$$W_1 \frac{\partial e_1}{\partial \alpha} = W_2 \frac{\partial e_2}{\partial \alpha} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (18')$$

Hierin hebben e_1 en e_2 dezelfde beteekenis als boven in (16).

6. We vragen thans naar den arbeid der ponderomotorische krachten, gepaard gaande met eene wijziging in het magnetisch veld, die het gevolg is van de oneindig kleine verandering $d\alpha$. We nemen aan, dat bij de verandering $d\alpha$ de uitwendige electromotorische krachten onveranderd blijven, en eveneens de coëfficiënten σ, die in het algemeenste geval het verband tusschen de electrische kracht en den stroom bepalen.

Stelt $\mathfrak{E}$ de electrische kracht voor en $\mathfrak{E}^e$ de uitwendige electromotorische kracht, dan zal in den tijd dt in het volumeëlement dS aan Joule'sche warmte verbruikt worden de hoeveelheid energie

$$\{(\mathfrak{E} + \mathfrak{E}^e) \,.\, \mathfrak{J}\} \,.\, dS \,.\, dt.$$

Daarentegen is de energie, die geleverd wordt door de stroomgevers in den tijd dt

$$(\mathfrak{E}^e \,.\, \mathfrak{J}) \,.\, dS \,.\, dt.$$

Het verschil van deze twee uitdrukkingen

$$-(\mathfrak{E} \,.\, \mathfrak{J}) \,.\, dS \,.\, dt$$

gaat in andere energievormen over. Geïntegreerd over alle stroomgeleiders wordt dit

$$-\int (\mathfrak{E} \,.\, \mathfrak{J}) \,.\, dS \,.\, dt.$$

Voeren we in

$$\mathfrak{J} = c \; curl \; \mathfrak{H},$$

en maken we gebruik van de bekende stelling der vectorrekening, dat algemeen geldt

$$div \, [\mathfrak{A} \, \mathfrak{B}] = \mathfrak{B} \; curl \; \mathfrak{A} - \mathfrak{A} \; curl \; \mathfrak{B}$$

dan verkrijgen we voor bovenstaande uitdrukking

$$-c \int (curl \, \mathfrak{E}, \mathfrak{H}) \, dS \,.\, dt + c \int div \, [\mathfrak{E}, \mathfrak{H}] \, dS \,.\, dt.$$

Voorts invoerende

$$curl \, \mathfrak{E} = -\frac{1}{c} \frac{d\mathfrak{B}}{dt}$$

en gebruik makende van het theorema van Gauss, krijgen we

$$\int \left(\frac{d\mathfrak{B}}{dt}, \mathfrak{H} \right) dS \,.\, dt + c \int [\mathfrak{E}, \mathfrak{H}]_n \, d\sigma \,.\, dt.$$

De tweede term verdwijnt, aangezien aan de oppervlakken der stroomgeleiders de normale component van $[\mathfrak{E}, \mathfrak{H}]$ continu is, en de integraal over het vlak in het oneindige nul bedraagt. Alleen de eerste term blijft dus. Deze zal gelijk moeten zijn aan de toeneming der magnetische veldenergie en den arbeid der ponderomotorische krachten. Er komt dus

$$dT + dA = \int \left(\frac{d\mathfrak{B}}{dt}, \mathfrak{H} \right) dS \,.\, dt.$$

Per volume- en per tijdseenheid zal zijn

$$dT + dA = \left(\frac{d\mathfrak{B}}{dt}, \mathfrak{H} \right).$$

Voor de magnetische veldenergie geldt algemeen de uitdrukking per volume-eenheid

$$T = \int_0^{\mathfrak{H}} (\mathfrak{H}, d\mathfrak{B}).$$

Bij de verandering da zal worden

$$dT = \int_0^{\mathfrak{H}+d\mathfrak{H}} (\mathfrak{H}, d\mathfrak{H}') - \int_0^{\mathfrak{H}} (\mathfrak{H}, d\mathfrak{B}),$$

waarin $d\mathfrak{H}$ de verandering der eindwaarde van $\mathfrak{H}$ voorstelt, en $\mathfrak{B}'$ de bij $\mathfrak{H}$ behoorende waarde van $\mathfrak{B}$ in den veranderden toestand. We verkrijgen nu

$$-dA = \int_0^{\mathfrak{H}+d\mathfrak{H}} (\mathfrak{H}, d\mathfrak{B}) - \int_0^{\mathfrak{H}} (\mathfrak{H}, d\mathfrak{B}) - (d\mathfrak{B}, \mathfrak{H}),$$

waaruit gemakkelijk volgt

$$dA = \frac{\partial}{\partial \alpha} \int_0^{\mathfrak{H}} (\mathfrak{B}, d\mathfrak{H}) \, . \, d\alpha$$

Over het geheele veld geïntegreerd wordt dit

$$dA = \frac{\partial}{\partial \alpha} \int dS \int \mathfrak{B} \, . \, d\,\mathfrak{H} \, . \, d\alpha \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (19)$$

We kunnen den vector $\mathfrak{H}$ steeds splitsen in twee deelen, $\mathfrak{H}^0$, waarvoor geldt $div\ \mathfrak{H}^0 = 0$, en $\mathfrak{H}^1$, waarvoor geldt $curl\ \mathfrak{H}^1 = 0$ [1]). In aanmerking nemende, dat bij integratie over de geheele ruimte in 't algemeen

$$\int dS\,(\mathfrak{A} \, . \, \mathfrak{B}) = 0$$

wanneer

$$div\ \mathfrak{A} = 0 \quad curl\ \mathfrak{B} = 0,$$

verkrijgen we

$$dA = \frac{\partial}{\partial \alpha} \int dS \int \mathfrak{B} \, . \, d\mathfrak{H}^0$$

Gebruikmakende van de betrekking

$$\mathfrak{B} = \mathfrak{H} + \mathfrak{M},$$

krijgen we

$$dA = \frac{\partial}{\partial \alpha} \left\{ \int dS \int \mathfrak{H} d\mathfrak{H}^0 + \int dS \int \mathfrak{M} d\mathfrak{H}^0 \right\} . \, d\alpha.$$

Aangezien we in den eersten term $\mathfrak{H}$ weer kunnen splitsen in $\mathfrak{H}^0$ en $\mathfrak{H}^1$, waarbij $\mathfrak{H}^0$ onafhankelijk is van α — doordat $\mathfrak{H}^0$ door den stroom $\mathfrak{J}$ bepaald is — en het product $\mathfrak{H}^1 d\mathfrak{H}^0$ over het geheele veld geïntegreerd nul oplevert, zal deze term wegvallen, zoodat er overblijft

$$dA = \int dS \int \frac{\partial \mathfrak{M}}{\partial \alpha} \, d\mathfrak{H}^0 \, . \, d\alpha \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (20)$$

Hierin beteekent nu $\frac{\partial \mathfrak{M}}{\partial \alpha}$ de verandering der magnetisatie tengevolge van eene verandering $d\alpha$, waarbij de uitwendige electromotorische

[1]) In het algemeen zullen we onder $\mathfrak{H}^0$ de veldsterkte verstaan, zooals die zou zijn zonder de aanwezigheid van het ijzer, terwijl $\mathfrak{H}$ de werkelijke veldsterkte voorstelt. Het verschil is $4\pi\mathfrak{I}$.

krachten benevens de coëfficiënten, die het geleidingsvermogen bepalen, onveranderd blijven.

7. We zullen thans een bijzonder geval beschouwen. Stellen wij ons een stelsel van twee stroomen voor, waarvan de eene loopt door eene verticale cylindrische ijzeren staaf, terwijl de andere door eene verticale solenoïde loopt, die concentrisch is met de ijzeren staaf. We nemen aan, dat de ijzeren staaf, waarvan de lengte groot t. o. v. de middellijn ondersteld wordt, zich in het middelste deel der solenoïde bevindt, en dat deze laatste aan beide zijden ver over de staaf uitsteekt. Voorloopig nemen we eenvoudigheidshalve aan, dat de permeabiliteit van het ijzer eene constante waarde heeft.

De eerste stroom I_1 heeft in het ijzer eene circulaire magnetisatie tengevolge, de tweede I_2 eene longitudinale. Zijn I_1 en I_2 in rechtsche cyclische orde, dan zijn de bijbehoorende veldsterkten $\mathfrak{H}_1^0$ en $\mathfrak{H}_2^0$ zulks ook.

De weerstanden der geleiders noemen we W_1 en W_2.

We kunnen nu, terwijl $I_1 = I$ en $I_2 = 0$, de ijzeren staaf tordeeren; dientengevolge zullen er in het ijzer drie hoofdrichtingen met verschillende permeabiliteit ontstaan, waardoor de staaf ook eene longitudinale magnetisatie zal verkrijgen, hetgeen gepaard gaat met een stroomstoot in den tweeden geleider. Eveneens kunnen we de staaf tordeeren, terwijl $I_1 = 0$ en $I_2 = I$, hetgeen eene circulaire magnetisatie der staaf tengevolge heeft, en daarmede gepaard een stroomstoot in den eersten geleider. Voor beide gevallen zullen we de hoeveelheden electriciteit berekenen, die door iedere doorsnede stroomen tengevolge van de stroomstooten.

Is de straal der ijzeren staaf R, dan geldt voor de veldsterkte $\mathfrak{H}^0_1$ binnen het ijzer op den afstand r van de as van den cylinder

$$\mathfrak{H}^0_1 = \frac{rI_1}{2\pi . R^2 . c} .$$

Heeft de solenoïde m windingen per eenheid van lengte, dan is de veldsterkte $\mathfrak{H}^0_2$ in het middelste deel, waar de ijzeren staaf zich bevindt,

$$\mathfrak{H}^0_2 = \frac{1}{c} . m . I_2 .$$

We zullen aannemen, dat de staaf, die eene lengte l heeft, over een hoek $\varphi = l.\alpha$ getordeerd is, en wel in dier voege, dat, terwijl het uiteinde, waar de stroom I_1 intreedt, wordt vastgehouden, het andere uiteinde in den zin van den stroom I_2 over een hoek φ is gedraaid. Dientengevolge zal een oorspronkelijk vierkant vlakte-

element met zijden ter lengte één van een met de as der staaf concentrisch cylinderoppervlak, met straal r, eene ruitvormige gedaante aannemen.

Daarbij wordt de hoek, dien de zijden der ruit, die oorspronkelijk evenwijdig met de as waren, met de richting der as vormen, gelijk aan $r\,\alpha$, zoolang de tweede en hoogere machten van α worden verwaarloosd. De diagonalen der ruit worden resp.

$$\sqrt{2}\,(1 + \tfrac{1}{2} r\,\alpha) \qquad \text{en} \qquad \sqrt{2}\,(1 - \tfrac{1}{2} r\,\alpha),$$

derhalve de verhouding tusschen deze en de oorspronkelijke lengte resp.

$$1 + \tfrac{1}{2} r\,\alpha \qquad \text{en} \qquad 1 - \tfrac{1}{2} r\,\alpha.$$

De richting van de veldsterkte $\mathfrak{H}^0_1$ noemen we x, die van de veldsterkte $\mathfrak{H}^0_2$ y.

Tengevolge van de torsie heeft het beschouwde vlakteëlement twee hoofdrichtingen verkregen, die samenvallen met de diagonalen der ruit [1]). De richting van de diagonaal, die valt tusschen de positieve x-richting en de positieve y-richting, noemen we u, die van de andere diagonaal v. Volgens de richting u is het ijzer uitgerekt, volgens v samengedrukt. De uitrekking resp. samendrukking bedraagt per lengteëenheid $\frac{1}{2} r\,\alpha$. Zij nu de vermeerdering der permeabiliteit in zekere richting, wanneer de uitrekking per eenheid van lengte in die richting λ bedraagt, terwijl de samendrukking per eenheid van lengte loodrecht op die richting even groot is, $k\,.\,\lambda$, dan wordt

$$\mu_u = \mu + \tfrac{1}{2} k\,r\,\alpha \qquad\qquad \mu_v = \mu - \tfrac{1}{2} k\,r\,\alpha.$$

We nemen aan, dat k onafhankelijk is van de veldsterkte.

Onderstellen we verder, dat de hoeken, die de richtingen u en v met x en y maken, 45° bedragen, hetgeen geoorloofd is, zoolang we ons beperken tot grootheden van de eerste orde in α, dan wordt

$$\mathfrak{H}_u = \tfrac{1}{2}\sqrt{2}\,(\mathfrak{H}_x + \mathfrak{H}_y)$$
$$\mathfrak{H}_v = \tfrac{1}{2}\sqrt{2}\,(-\mathfrak{H}_x + \mathfrak{H}_y),$$

en verder, aangezien

$$\mathfrak{B}_u = \mu_u\,.\,\mathfrak{H}_u \qquad\qquad \mathfrak{B}_v = \mu_v\,.\,\mathfrak{H}_v,$$

$$\mathfrak{B}_u = \frac{\mu}{2}\sqrt{2}\,(\mathfrak{H}_x + \mathfrak{H}_y) + \tfrac{1}{4} k\,r\,\alpha\,\sqrt{2}\,(\mathfrak{H}_x + \mathfrak{H}_y)$$

$$\mathfrak{B}_v = \frac{\mu}{2}\sqrt{2}\,(-\mathfrak{H}_x + \mathfrak{H}_y) + \tfrac{1}{4} k\,r\,\alpha\,\sqrt{2}\,(-\mathfrak{H}_x + \mathfrak{H}_y),$$

waaruit weer volgt

---

[1]) De derde, radiaal gerichte, hoofdrichting kunnen we buiten beschouwing laten, daar in die richting geen verandering plaats heeft.

$$\mathfrak{B}_x = \mu\, \mathfrak{H}_x + \tfrac{1}{2}\, k\, r\, \alpha\, \mathfrak{H}_y$$
$$\mathfrak{B}_y = \mu\, \mathfrak{H}_y + \tfrac{1}{2}\, k\, r\, \alpha\, \mathfrak{H}_x.$$

We zien, dat hier voldaan is aan de algemeen voor anisotrope media met drie onderling loodrechte hoofdrichtingen geldende betrekking $\mu_{12} = \mu_{21}$.

In de getordeerde staaf heeft $\mathfrak{H}_x$ op zekeren afstand van de as overal dezelfde waarde, wanneer we ons bewegen langs een cirkel loodrecht op de as, aangezien er t. o. v. deze as radiale symmetrie is. De lijnintegraal van $\mathfrak{H}_x$ langs dezen cirkel bedraagt derhalve $2\pi r\,.\,\mathfrak{H}_x$; ook bedraagt deze lijnintegraal $2\pi r\,.\,\mathfrak{H}_1{}^0$, zoodat we verkrijgen

$$\mathfrak{H}_x = \mathfrak{H}_1{}^0.$$

Verder zullen we aannemen, dat de lengte der staaf groot is t. o. v. hare middellijn, in welk geval we bij de bepaling van de veldsterkte binnen de staaf bij longitudinale magnetisatie tennaastenbij mogen afzien van het magnetisme aan de uiteinden, zoodat we mogen aannemen

$$\mathfrak{H}_y = \mathfrak{H}_2{}^0.$$

Binnen de staaf geldt dus tennaastenbij

$$\mathfrak{B}_x = \mu \mathfrak{H}_1{}^0 + \tfrac{1}{2}\, kr\alpha\, \mathfrak{H}_2{}^0$$
$$\mathfrak{B}_y = \mu \mathfrak{H}_2{}^0 + \tfrac{1}{2}\, kr\alpha\, \mathfrak{H}_1{}^0$$

De verandering der magnetische inductie tengevolge van de torsie bedraagt derhalve binnen de staaf

$$\Delta\mathfrak{B}_x = \tfrac{1}{2}\, kr\alpha\, \mathfrak{H}_2{}^0$$
$$\Delta\mathfrak{B}_y = \tfrac{1}{2}\, kr\alpha\, \mathfrak{H}_1{}^0$$

Op dezelfde wijze geldt voor de magnetisatie

$$\mathfrak{M}_x = \varkappa\,.\,\mathfrak{H}_1{}^0 + \tfrac{1}{2}\, kr\alpha\, \mathfrak{H}_2{}^0$$
$$\mathfrak{M}_y = \varkappa\,.\,\mathfrak{H}_2{}^0 + \tfrac{1}{2}\, kr\alpha\, \mathfrak{H}_1{}^0$$

Ook buiten de staaf verandert de magnetische inductie tengevolge van de torsie. Wegens de verandering van $\mathfrak{B}_y$ zal n.l. aan de uiteinden der staaf de hoeveelheid magnetisme veranderen, hetgeen eene verandering der veldsterkte buiten de staaf tengevolge zal hebben. Bevond zich geen ijzer binnen de solenoïde, en was deze oneindig lang, dan zou de verandering van het magnetisme aan de uiteinden in 't geheel geen inductiestroom tengevolge hebben, aangezien elke hoeveelheid magnetisme zijne inductielijnen zendt door de aan beide zijden gelegen windingen, en de zin van omloop van de geïnduceerde electrische kracht voor de windingen aan de eene zijde tegengesteld gericht is aan dien aan de andere zijde. Wegens de aanwezigheid van het ijzer binnen de solenoïde begaan we eene fout, doordat de magnetische inductie binnen het ijzer niet op dezelfde

wijze veranderd wordt als die er buiten. Aangezien we echter aangenomen hebben, dat we, wat betreft de magnetische inductie binnen het ijzer, mogen afzien van het magnetisme aan de uiteinden, zoo kunnen we ook deze fout buiten beschouwing laten.

Teneinde den inductiestoot te berekenen, moeten we dus de zooeven aangegeven bedragen van $\Delta \mathfrak{B}_x$ en $\Delta \mathfrak{B}_y$ binnen de staaf integreeren over het oppervlak, dat door iederen stroomdraad omspannen wordt, en vervolgens over alle stroomdraden sommeeren.

We zonderden (boven § 2) nadrukkelijk bewegingen van de stroomgeleiders uit. Hier evenwel doen zich tengevolge van de torsie dergelijke bewegingen voor. Nu zal bij longitudinale magnetisatie van de staaf de beweging der materie, die het gevolg is van de torsie, een inductiestoot in radiale richting tengevolge hebben, die geen invloed heeft op den inductiestoot in longitudinale richting. Bij circulaire magnetisatie andererzijds zullen bij de torsie geen inductielijnen door de materie gesneden worden, zoodat er geen inductiestoot plaats heeft. De beweging der materie zal dus in deze gevallen geen invloed hebben op de inductiestooten, die derhalve uitsluitend het gevolg zijn van de verandering der eigenschappen van de materie.

A. Onderstellen we nu eerst $I_1 = I$, $I_2 = 0$, dus het geval van circulaire magnetisatie, dan is

$$\mathfrak{H}_1{}^0 = \frac{rI}{2\pi R^2 . c} \qquad \mathfrak{H}_2{}^0 = 0$$

$$\Delta \mathfrak{B}_y = \frac{kIar^2}{4\pi R^2 . c} \qquad \Delta \mathfrak{B}_x = 0.$$

Nu moet $\Delta \mathfrak{B}_y$ geïntegreerd worden over alle vlakteëlementen, die loodrecht staan op de richting y, dus over alle windingen van de solenoïde. De toeneming der inductievloeiïng door ééne winding bedraagt

$$\Delta M_y = 2\pi \int_0^R \Delta \mathfrak{B}_y . r dr = \frac{kIaR^2}{8c}$$

Aangezien er op de lengte l der staaf $m.l$ windingen vallen, zal de totale toeneming der inductievloeiïng zijn $m . l . \Delta M_y$, en de in beweging gebrachte electriciteit

$$e_2 = - \frac{ml . kIaR^2}{8 W_2 . c^2}.$$

Voeren we den torsieheok $\varphi = l . \alpha$ in, dan komt er

$$e_2 = - \frac{m\varphi kIR^2}{8 W_2 . c^2} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (21)$$

Bij eene positieve waarde van k komen we tot de conclusie, dat

voor de beschouwde torsie de zin, waarin de stroomstoot plaats heeft, in linksche cyclische orde is met den stroom I.

In de andere stroombaan is de stroomstoot nul, daar $\Delta\mathfrak{B}_x = 0$.

B. Onderstellen we thans $I_1 = 0$, $I_2 = I$, dus het geval van longitudinale magnetisatie; dan is

$$\mathfrak{H}_1^0 = 0 \qquad \mathfrak{H}_2^0 = \frac{mI}{c}$$

$$\Delta\mathfrak{B}_x = \frac{1}{2c}\, mkr\alpha I \qquad \Delta\mathfrak{B}_y = 0.$$

Teneinde den stroomstoot in de eerste stroombaan te berekenen, zullen we den eersten geleider in stroombuizen verdeelen, die ieder weer uit stroomdraden bestaan. Laten de stroombuizen, die in het ijzer concentrisch en cylindrisch zijn, aldaar een straal r en eene dikte dr hebben. Wanneer wij ze dan in de overige deelen van den geleider daaraan evenredige afmetingen geven, dan zal de weerstand van zulk eene buis bedragen

$$w = \frac{R^2}{2r\,dr} \cdot W_1$$

De vermeerdering der inductievloeiing door het oppervlak, dat elke stroomdraad, waaruit de stroombuis bestaat, omspant, bedraagt

$$\Delta M_r = l\int_r^R dr \,.\, \Delta\mathfrak{B}_x = \frac{1}{4c}\, mlkI\alpha\,(R^2 - r^2).$$

De in den geleider in beweging gebrachte hoeveelheid electriciteit wordt nu, gebruik makende van de in § 3 uiteengezette rekenwijze, die in (14) tot uitdrukking komt,

$$e_1 = -\,\Sigma\,\frac{\Delta M_r}{c.w} = -\,\frac{mlkI\alpha}{2R^2 W_1 c^3}\int_0^R (R^2 - r^2)\, r\, dr = -\,\frac{mlkI\alpha R^2}{8\, W_1 c^2}\,.$$

Bij invoering van den torsiehoek φ wordt dit

$$e_1 = -\,\frac{m\varphi kI R^2}{8\, W_1 c^2} \,. \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (22)$$

We vinden derhalve uit (21) en (22) inderdaad

$$e_1 W_1 = e_2 W_2$$

in overeenstemming met (18').

Is k positief, dan is de zin, waarin de stroomstoot plaats heeft, in linksche cyclische orde met den stroom I.

Aangezien $\Delta\mathfrak{B}_y = 0$, is de stroomstoot in den tweeden geleider nul.

We mogen aannemen, dat de stroomdraden over het grootste deel

der lengte evenwijdig aan de as loopen. De richting van den stroom kan echter voor verschillende draden ongelijk zijn. We zullen in dit geval tennaastenbij voor den werkelijken stroom de formule (13) mogen bezigen. Hieruit volgt, dat de stroomdraden, waar de electriciteitsbeweging nul is, op een cylinderoppervlak liggen, waarvan de straal r gegeven is door de vergelijking

$$\frac{1}{c}\,\Delta M_r = -\,e_1\,.\,W_{01},$$

waarin W_{01} de weerstand is van het lineaire deel van den stroomketen. Hieruit verkrijgen we

$$r = R\sqrt{\frac{2\,W_1 - W_{01}}{2\,W_1}} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (23)$$

Wanneer W_{01} klein is t.o.v. W_1, zal r weinig van R verschillen. Doorgaans zal echter het omgekeerde het geval zijn, wat tengevolge heeft, dat r nadert tot de waarde $\frac{1}{2}\,R\sqrt{2}$. We kunnen den stroom door het centrale deel der staaf berekenen met behulp van de betrekking (13). Hiervoor verkrijgen we

$$e_1^{(c)} = -\,\frac{mqkI.R^2}{32c^2(W_1 - W_{01})}\left(\frac{2\,W_1 - W_{01}}{W_1}\right)^2 . \quad . \quad . \quad . \quad (24)$$

Wanneer $W_1 - W_{01}$ klein is t. o. v. W_1, zal deze hoeveelheid electriciteit veel grooter worden dan e_1; ze zal willekeurig groot kunnen worden t. o. v. e_1 door $W_1 - W_{01}$ klein genoeg te maken t. o. v. W_1. Daarentegen zou, wanneer W_{01} klein was t. o. v. W_1, $e_1^{(c)}$ slechts weinig van e_1 verschillen.

Onderstellen we nu, dat in den eersten geleider een stroom I_1, in den tweeden I_2 loopt. We nemen aan, dat dan de evenwichtsstand daardoor gekenmerkt is, dat de staaf over een hoek α per eenheid van lengte getordeerd is. Bedraagt het koppel, dat bij een torsiehoek α evenwicht maakt met het torsiekoppel, $KR^4\,.\,\alpha$, dan is in den getordeerden toestand de elastische energie van de staaf $\frac{1}{2}\,KR^4\,.\,\alpha^2\,.\,l$. Dezen toestand laten we eene oneindig kleine verandering ondergaan zoodanig, dat α met het bedrag $d\alpha$ toeneemt. De elastische energie neemt dan toe met $KR^4\alpha d\alpha$, terwijl de arbeid der ponderomotorische krachten voor de beschouwde verandering gevonden wordt uit (20), welke formule, na invoering van $\mathfrak{M}_x$ en $\mathfrak{M}_y$, oplevert

$$dA = \tfrac{1}{2}\,k\,.\,d\alpha \int r\,.\,\mathfrak{H}_1^{\,0}\,\mathfrak{H}_2^{\,0}\,.\,dS = \frac{1}{8c^2}\,mlk\,I_1 I_2 R^2\,.\,d\alpha$$

Ingeval van evenwicht moet deze arbied gelijk zijn aan de toename van de elastische energie, waaruit voor den hoek α gevonden wordt

$$\alpha = \frac{kmI_1I_2}{8c^2KR^2} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (25)$$

De geheele torsie wordt

$$\varphi = \frac{kmlI_1I_2}{8c^2KR^2} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (25')$$

Is k positief, dan zal, bij de aangegeven stroomrichtingen van I_1 en I_2, de staaf zoodanig getordeerd worden, dat, wanneer het uiteinde, waar I_1 intreedt, wordt vastgehouden, het andere uiteinde gedraaid wordt in den zin van den stroom I_2, derhalve tegen den zin van de wijzers van een uurwerk, wanneer men naar dit uiteinde ziet. Natuurlijk verandert de zin van draaiïng bij omkeering van een der stroomen. De staaf verkrijgt derhalve, wanneer de stroomen I_1 en I_2 in rechtsche cyclische orde zijn, de gedaante eener rechtsche schroef. Voorts is de hoek, waarover de staaf getordeerd wordt, evenredig met het geheele aantal windingen der solenoïde, dat op de lengte der staaf valt, met de intensiteiten der stroomen, en omgekeerd evenredig met het vierkant van den straal.

Boven vonden we eene uitdrukking voor den arbeid der ponderomotorische krachten dA bij de vermeerdering der torsie $d\alpha$. Bedraagt de torsie α, dan kunnen we deze uitdrukking integreeren, waardoor we verkrijgen

$$A = \frac{1}{8c^2} m\, k\, \varphi\, I_1\, I_2\, R^2$$

Dezen arbeid vinden we in de eerste plaats terug in de elastische energie U van de staaf. Voeren we in de uitdrukking hiervoor, $\frac{1}{2} K R^4 \alpha \varphi$, de boven gevonden uitdrukking voor α in, dan verkrijgen we hiervoor

$$U = \frac{1}{16c^2} m\, k\, \varphi\, I_1\, I_2\, R^2$$

De rest, die evenveel bedraagt als U, wordt in kinetische energie omgezet, of, wanneer we door middel van uitwendige koppels de beweging oneindig langzaam laten geschieden, in uitwendigen arbeid.

Vragen we thans naar de vermeerdering der magnetische veldenergie. Daartoe bezigen we de uitdrukking

$$T = \int d\,S \int \mathfrak{H}\, d\,\mathfrak{B}$$

die gemakkelijk uit (1) kan worden afgeleid.

Hier voeren we in

$$\mathfrak{H}_x = \frac{rI_1}{2\pi cR^2} \qquad \mathfrak{H}_y = \frac{m}{c} I_2$$

$$\Delta \mathfrak{B}_x = \frac{1}{2c} m k r \alpha I_2 \qquad \Delta \mathfrak{B}_y = \frac{k r^2 \alpha I_1}{R^3}$$

We verkrijgen dan

$$\Delta T = \int d S \int (\mathfrak{H}_x d \Delta \mathfrak{B}_x + \mathfrak{H}_y d \Delta \mathfrak{B}_y) = \frac{1}{8c^2} m q k I_1 I_2 R^2$$

Derhalve

$$A + \Delta T = \frac{1}{4c^2} m q k I_1 I_2 R^2.$$

Andererzijds wordt ten gevolge van de torsie in den eersten geleider de hoeveelheid electriciteit

$$e_1 = - \frac{m q k I_2 R^2}{8 W_1 c^2}$$

rondgevoerd. De electromotorische kracht in dien geleider bedraagt $E_1 = I_1 . W_1$. Tengevolge van de doorstrooming van de hoeveelheid electriciteit e_1 wordt nu, behalve de JOULE'sche warmte, door de stroombron de hoeveelheid energie geleverd $- E_1 e_1$, die bedraagt

$$- E_1 e_1 = \frac{m q k I_1 I_2 R^2}{8c^2}.$$

Op dezelfde wijze vinden we, dat door de tweede stroombron, na aftrek van de JOULE'sche warmte, eene gelijke hoeveelheid energie geleverd wordt. In 't geheel bedraagt dus de door de stroombron geleverde hoeveelheid energie

$$\frac{1}{4c^2} m q k I_1 I_2 R^2,$$

hetgeen overeenkomt met het bedrag $A + \Delta T$, noodig voor den arbeid der ponderomotorische krachten en de vermeerdering der magnetische energie.

Voor de boekerij wordt ten geschenke aangeboden.

1. Door den Heer H. G. VAN DE SANDE BAKHUYZEN een exemplaar van zijn „Recherches sur l'influence de l'éclat de l'étoile sur l'instant de son apparition et de sa disparition et quelques remarques sur l'équation personelle dans l'observation des passages d'étoiles de différentes grandeurs."

2. Door den Heer E. F. VAN DE SANDE BAKHUYZEN een exemplaar van zijn „Untersuchungen über die Helligkeitsgleichungen der Meridianbeobachter in Leiden von A. PANNEKOEK, nach neueren Data und weiteren Untersuchungen ergänzt und definitiv redigirt von E. F. VAN DE SANDE BAKHUYZEN."

(Beide overgedrukt uit Bd. IX der „Annalen der Sternwarte in Leiden").

De vergadering wordt gesloten.

---

23 Juni, 1915.

KONINKLIJKE AKADEMIE VAN WETENSCHAPPEN TE AMSTERDAM.

VERSLAG VAN DE GEWONE VERGADERING DER WIS- EN NATUURKUNDIGE AFDEELING VAN ZATERDAG 26 JUNI 1915.

DEEL XXIV.

Voorzitter: de Heer H. A. LORENTZ.

Secretaris: de Heer P. ZEEMAN.

INHOUD.

Ingekomen stukken, p 188.

Bericht dat de Heer C. WINKLER door B. en W. van Amsterdam benoemd is tot vierde lid der Commissie van advies voor het Centraal Instituut voor hersenonderzoek in Nederland, p. 189.

Besluit om den Heer F. M. JAEGER op zijn verzoek ontslag te verleenen als lid en Secretaris der VAN 'T HOFF-Commissie en in zijn plaats Dr. E. H. BÜCHNER te Amsterdam te benoemen tot lid dier commissie, p. 189.

Verslag van de Heeren K. MARTIN, G. C. J. VOSMAER en J. F. VAN BEMMELEN over het in hunne handen gestelde manuscript van den Heer FERNAND MEUNIER te Antwerpen, getiteld: „Nouvelles recherches sur quelques insectes des plâtrières d'Aix en Provence", p. 190.

ERNST COHEN: „De Metastabiliteit van Verbindingen als gevolg van Enantiotropie of Monotropie en haar beteekenis voor Chemie en Physica", p. 191.

ERNST COHEN en W. D. HELDERMAN: „De Thermodynamica der Normaalelementen. VII. De Thermodynamica van het WESTON-Element", p. 191.

P. ZEEMAN: „De doorgang van licht door de spleet van een spektroskoop", p. 195.

J. P. VAN DER STOK: „Het verband tusschen meteorologische toestanden in Nederland en in omliggende plaatsen. Verschil in luchtdrukking en wind", p. 198.

F. M. JAEGER en JUL. KAHN: „Onderzoekingen over de Temperatuurkoëfficienten der Vrije Moleculaire Oppervlakte-Energie van Vloeistoffen tusschen —80° en 1650° C. X. Metingen aan eene Reeks van Alifatische Verbindingen", p. 205.

F. M. JAEGER en JUL. KAHN: Idem XI. „De Oppervlaktespanning van een aantal homologe Triglyceriden der Vetzuren", p. 220.

F. M. JAEGER en JUL. KAHN: Idem XII. „Metingen aan de Optisch Anisotrope en Isotrope Vloeistoffasen van enkele Azoxy-Verbindingen en van het Anisaldazine", p. 232.

M. W. BEIJERINCK: „Gekristalliseerd zetmeel". p. 240. (Met één plaat).

S. H. KOORDERS: „Sloanea Javanica (Miquel) Szyszylowicz, eene in het als natuurmonument gereserveerde bosch van Depok wildgroeiende, merkwaardige boomsoort." (Bijdrage tot de Flora van Java VIII). (Aangeboden door den Heer M. W. BEIJERINCK), p. 245.

Mej. H. J. VAN LUTSENBURG MAAS en G. VAN ITERSON Jr.: „Een microsaccharimeter". (Aangeboden door de Heeren M. W. BEIJERINCK en F. A. F. C. WENT), p. 251. (Met één plaat).

A. W. K. DE JONG: „Inwerking van zonlicht op de kaneelzuren". (Aangeboden door den Heer P. VAN ROMBURGH), p. 264.

E. H. BÜCHNER: „De viskositeit van colloïdale oplossingen". (Aangeboden door de Heeren A. F. HOLLEMAN en S. HOOGEWERFF), p. 267.

F. E. C. SCHEFFER: „Over de allotropie der ammoniumhaloïden". I. (Aangeboden door de Heeren A. F. HOLLEMAN en J. D. VAN DER WAALS), p. 271.

A. SMITS: „Moleculair-Allotropie en Phasen-Allotropie in de Organische Chemie". (Aangeboden door de Heeren J. D. VAN DER WAALS en P. ZEEMAN), p. 283.

A. SMITS: „De schijnbare tegenstrijdigheid tusschen theorie en praktijk bij de kristallisatie van allotrope stoffen uit verschillende oplosmiddelen". (Aangeboden door de Heeren J. D. VAN DER WAALS en P. ZEEMAN), p. 300.

H. K. DE HAAS: „Een bevestiging van het relativiteitsbeginsel" (Aangeboden door de Heeren H. A. LORENTZ en P. ZEEMAN), p. 306.
P. WEISS en Mej. E. D. BRUINS: „De magnetische susceptibiliteit en het aantal magnetonen van het nikkel in oplossingen van nikkelzouten". (Aangeboden door de Heeren H. A. LORENTZ en H. KAMERLINGH ONNES), p. 310.
P. WEISS en Mej. C. A. FRANKAMP: „Magneto-chemisch onderzoek van ferro-zouten in oplossing". (Aangeboden door de Heeren H. A. LORENTZ en H. KAMERLINGH ONNES), p. 318.
J. A. J. BARGE: „De genetische beteekenis van eenige atlasvariaties". (Aangeboden door de Heeren L. BOLK en J. BOEKE), p 322.
W. H. KEESOM en H. KAMERLINGH ONNES: „De soortelijke warmte bij lage temperaturen II. Metingen betreffende de soortelijke warmte van koper tusschen 14 en 90° K.", p. 335.
H. KAMERLINGH ONNES, C. DORSMAN en G. HOLST: „Isothermen van twee-atomige gassen en hun binaire mengsels. XVII. Voorloopige bepalingen betreffende de isothermen van waterstof bij 20° C. van 60 tot 90 atmosferen", p. 344.
H. KAMERLINGH ONNES, C. A. CROMMELIN en Mej. E. J. SMID: „Isothermen van twee-atomige stoffen en hunne binaire mengsels. XVIII. De isotherme van waterstof bij 20° C. van 60—100 atmosferen", p. 350.
C. A. CROMMELIN en Mej. E. J. SMID: „Eene vergelijking van een drukbalans van SCHÄFFER en BUDENBERG met den open standaardmanometer van het Leidsche natuurkundige Laboratorium tusschen 20 en 100 atmosferen, als bijdrage tot de theorie van den drukbalans van S. en B. (Aangeboden door de Heeren H. KAMERLINGH ONNES en J. P. KUENEN), p. 358. (Met één plaat).
H. KAMERLINGH ONNES en S. WEBER: „Verdere proeven met vloeibaar helium. O. Over het meten van zeer lage temperaturen. XXV. Over de bepaling van de temperaturen, die met vloeibaar helium verkregen worden, in 't bijzonder in verband met metingen van de dampspanning van helium", p. 370.
H. KAMERLINGH ONNES: „Hulpmiddelen en methoden in gebruik bij het cryogene Laboratorium. XVI. De neoncyclus", p. 384.
H. KAMERLINGH ONNES en C. A. CROMMELIN: „Isothermen van eenatomige gassen en hun binaire mengsels. XVII. Isothermen van neon en voorloopige bepalingen betreffende den vloeistof-toestand van neon", p. 392.
W. J. DE HAAS en Mevr. G. L. DE HAAS—LORENTZ: „Een proef van MAXWELL en de moleculaire stroomen van AMPÈRE". (Aangeboden door de Heeren H. A. LORENTZ en H. KAMERLINGH ONNES), p. 398.
DEVENDRA NATH BHATTACHARYYA and NILRATAN DHAR: „Supersaturation and release of supersaturation". (Aangeboden door de Heeren ERNST COHEN en F. M. JAEGER), p. 405.
DEVENDRA NATH BHATTACHARYYA and NILRATAN DHAR: "Temperature-coefficient of conductivity in alcoholic solutions, and extension of KOLHRAUSCH's hypothesis to alcoholic solutions". (Aangeboden door de Heeren ERNST COHEN en F. M. JAEGER), p. 409.
DEVENDRA NATH BHATTACHARYYA and NILRATAN DHAR: „Velocity of ions at 0° C." (Aangeboden door de Heeren ERNST COHEN en F. M. JAEGER), p. 411.
NILRATAN DHAR: „Properties of elements and the periodic system". (Aangeboden door de Heeren ERNST COHEN en F. M. JAEGER), p. 420.
De Heer J. BOEKE biedt ter uitgave in de Werken der Akademie het manuscript zijner verhandeling aan, getiteld: „Die Regeneration der motorischen Nervenelemente. Zugleich III. Beitrag zur Kenntnis der motorischen Nervenendigungen", p. 434.
Aanbieding van een bockgeschenk, p. 434.
Errata, p. 435—436.

Het Proces-verbaal der vorige vergadering wordt gelezen en goedgekeurd.

Ingekomen zijn:

1°. Bericht van den heer S. HOOGEWERFF dat hij verhinderd is de vergadering bij te wonen.

2°. Eene missive van Zijne Exc. den Minister van Binnenlandsche Zaken dd. 4 Juni 1915, berichtende dat het namens de Wis- en Natuurkundige Afdeeling der Kon. Akademie aan den Minister gezonden schrijven van 30 Maart 1915 betreffende het Centraal Instituut voor hersenonderzoek in Nederland door Zijne Exc. werd ter kennis gebracht van B. en W. van Amsterdam, onder mededeeling

dat de Minister zich wenschte te gedragen naar den inhoud van dat schrijven en dat als antwoord hierop den 31 Mei 1915 door den Minister van genoemd college een schrijven werd ontvangen — waarbij gevoegd was een exemplaar van het Gemeenteblad 1915, Afd. 3, volgn. 63, houdende wijziging van het reglement voor de Commissie van advies voor bovengenoemd Instituut — met bericht dat, in verband met die wijziging, het lid der Akademie, de Heer C. WINKLER te Utrecht, door B. en W. benoemd was tot *vierde lid* dier Commissie van advies.

Voor kennisgeving aangenomen.

3°. Een schrijven van den Heer F. M. JAEGER te Groningen dd. 10 Juni 1915 met bericht dat, tengevolge van zijne benoeming tot lid der Kon. Akademie, hij, volgens de statuten van het VAN 'T HOFF-fonds, niet langer als lid der VAN 'T HOFF-Commissie zal mogen werkzaam blijven en om die reden zijn ontslag uit die functie vraagt.

4°. Een schrijven dd. 5 Juni 1915 van den Heer A. F. HOLLEMAN, Voorzitter der VAN 'T HOFF-Commissie, met bericht dat, in verband met het besluit van den Heer F. M. JAEGER om af te treden als lid der VAN 'T HOFF-Commissie, door hem, mede namens het medelid, den Heer S. HOOGEWERFF, wordt voorgesteld in de vacature te voorzien door het benoemen van den Heer Dr. E. H. BÜCHNER te Amsterdam tot lid dier Commissie.

Naar aanleiding van de onder 3°. en 4°. vermelde berichten wordt besloten het verzoek van den Heer JAEGER in te willigen en hem ontslag te verleenen als lid en Secretaris der VAN 'T HOFF-Commissie, en, in overeenstemming met het voorstel der Commissie, de vacature aan te vullen door de benoeming van den Heer Dr. E. H. BÜCHNER tot lid.

5°. Eene uitnoodiging tot het bijwonen der herdenking van de 50-jarige werkzaamheid van den Heer ALEXANDER FISCHER VON WALDHEIM als Directeur van den Keizerlijken botanischen tuin van Peter den Groote te Petrograd op 17/30 Juni a.s.

Daar de Akademie niet in de gelegenheid is zich bij dat jubileum te doen vertegenwoordigen, werd de uitnoodiging beantwoord met een schriftelijken gelukwensch.

Palaeontologie. — De Heer K. MARTIN brengt, namens de daarvoor aangewezen commissie, rapport uit over het ter uitgave in de Werken der Akademie aangeboden manuscript eener verhandeling van den Heer FERNAND MEUNIER te Antwerpen, getiteld: *„Nouvelles recherches sur quelques insectes des plâtrières d'Aix en Provence."*

Over de verhandeling van Prof. FERNAND MEUNIER te Antwerpen, door de Akademie ter beoordeeling in onze handen gesteld, hebben wij de eer het volgende te berichten.

De verhandeling draagt een uitsluitend systematisch karakter. Dergelijke onderzoekingen ontleenen haar waarde in de eerste plaats aan de nauwkeurigheid en aan het gevoel van takt, waarmede ze zijn uitgevoerd. Een en ander laat zich slechts behoorlijk beoordeelen, wanneer men het onderzoek gedeeltelijk overdoet en aan de hand der onderzochte exemplaren vergelijkt. Daartoe zijn wij uit den aard der zaak niet in staat, en in het onderhavige geval, waar het insecten geldt, is de moeilijkheid bijzonder groot. Wij kunnen dus slechts oordeelen naar den algemeenen indruk, dien de verhandeling maakt, en deze indruk is zonder twijfel gunstig.

Dit was ook nauwelijks anders te verwachten; want de heer MEUNIER is een erkende autoriteit op het gebied van fossiele insecten; hij is o.a. de vaste referent voor deze diergroep in de door COSSMANN uitgegeven „Revue critique de paléozoologie". Daarom kan de Akademie, naar het ons voorkomt, ook gerust de verhandeling in hare werken opnemen.

De platen, waarvan het stuk vergezeld gaat, kunnen alleen door heliotypie worden vermenigvuldigd; anders komt er niets van terecht. Dat kan het best door de firma VAN LEER te Amsterdam geschieden; maar de onkosten hiervoor zullen zeker wel tegen de 200 (tweehonderd) gulden bedragen. Wij moeten het aan het oordeel der Afdeeling overlaten, of ze zich deze uitgave wil getroosten.

K. MARTIN.
G. C. J. VOSMAER.
J. F. VAN BEMMELEN.

De vergadering hecht hare goedkeuring aan de conclusie van het verslag, strekkende tot het opnemen der verhandeling in de Werken der Akademie.

Scheikunde. — De Heer ERNST COHEN doet een mededeeling over: *„De Metastabiliteit van Verbindingen als gevolg van Enantiotropie of Monotropie en haar beteekenis voor Chemie en Physica"*.

(Zal in het volgende Zittingsverslag worden opgenomen).

Scheikunde. — De Heer ERNST COHEN doet, mede namens den Heer W. D. HELDERMAN, eene mededeeling over: *„De Thermodynamica der Normaalelementen."* VII.

De Thermodynamica van het WESTON-*Element.*

1. In onze zesde mededeeling [1]) werd de tegenwoordige stand van het vraagstuk aldus gekenschetst: De chemische energie van het WESTON-element (met amalgaamelektrode van 12.5 resp. 10 gew. % Cd) bij 18°.0 C., bepaald langs elektrischen weg met behulp der temperatuurformule van JAEGER en WACHSMUTH en met de metingen van HULETT, is ongeveer 350 gramkalorieën hooger dan die, welke men uit de kalorische cijfers (THOMSEN, COHEN, VON STEINWEHR) berekent.

Wij stellen ons voor in het volgende een beknopt overzicht te geven [2]) van de onderzoekingen, die wij hebben uitgevoerd, ten einde de redenen van het bestaan dezer afwijking op te sporen.

2. Nadat het mechanisme der WESTON-cel door COHEN was ontwikkeld [3]), hebben allen, die zich sedert met dit vraagstuk hebben beziggehouden, gebruik gemaakt van dezelfde kalorische cijfers, die hij in zijne eerste mededeeling had gebruikt.

De vormingswarmte van $CdSO_4$ (219900 gramkalorieën) was ontleend aan de metingen van THOMSEN [4]), die van merkurosulfaat (175000 gramkalorieën) aan die van VARET [5]), terwijl de oploswarmten van $CdSO_4$ en $CdSO_4$. $^8/_3$ H_2O eveneens aan THOMSEN [6]) waren ontleend. De waarde der verdunningswarmte der bij 18° verzadigde kadmiumsulfaatoplossing was berekend door gebruik te maken van de verdunningswarmten, die HOLSBOER [7]) experimenteel had bepaald.

3. De warmte-ontwikkeling, die intreedt, wanneer aan een amal-

[1]) Zeitschr. f. physik Chemie **89**, 287 (1915); Chem. Weekbl. **11**, 740 (1914).

[2]) De uitvoeriger mededeeling verschijnt binnen kort in de Zeitschr. f. physik. Chemie.

[3]) Zeitschr. f. physik Chemie **34**, 612 (1900).

[4]) Thermochem. Untersuchungen **2**, 245; **3**, 284 (Leipzig 1882).

[5]) Ann. de chim. et de phys. (7) **8**, 117 (1896).

[6]) Thermochem. Untersuchungen **3**, 201 (Leipzig 1882).

[7]) Zeitschr. f. physik. Chemie **39**, 691 (1902).

gaam, zooals dat in het WESTON-element wordt gebruikt, een gramatoom γ-kadmium (bij 18°) wordt onttrokken, was door COHEN [1]) gevonden door onderzoek eener cel

Cd	$CdSO_4$-opl. van willek. koncentratie	Cd-amalgaam 14.3 gew. %

bij 0° en 25°. (Zie hierover onze zesde mededeeling.)

4. Wij hebben nu in de eerste plaats alle kalorische grootheden, die in de berekening een rol spelen, opnieuw bepaald, daar er meer dan ééne reden bestaat om aan de juistheid der vroeger gebruikte, aan verschillende waarnemers ontleende, gegevens te twijfelen.

Hier worde er slechts op gewezen, dat THOMSEN voor groote kalorische effekten slechts eene nauwkeurigheid van 1 % garandeert, voor de uit vier cijfers bestaande waarden eene van 100 gramkalorieën.

5. Het verschil der vormingswarmten van $CdSO_4$ en Hg_2SO_4 (alleen dit verschil speelt in de berekening een rol) hebben wij bepaald door meting der E.K. en den temperatuurkoëfficiënt van een cel, gekonstrueerd volgens het schema:

Cd-γ	Oplossing van $CdSO_4$ in willekeurige koncentratie	Cd-amalgaam 8 gew. %	Oplossing van $CdSO_4 . 440.61\ H_2O$	Hg_2SO_4—Hg

Vermindert men de chemische energie $(E_c)_{18°.0}$ dezer cel met de oploswarmte $CdSO_4$—$CdSO_4 . 440.61\ H_2O$, dan vindt men het gezochte verschil der vormingswarmten van $CdSO_4$ (uit γ-kadmium) en Hg_2SO_4. Aldus werd gevonden:

$$(E_c)_{18°.0} = \mathbf{55973}\ \text{gramkalorieën}$$

en voor de oploswarmte $CdSO_4$—$CdSO_4 . 440.61\ H_2O = \mathbf{10788}$ gramkalorieën, waaruit volgt:

Verschil der vormingswarmten van $CdSO_4$ en $Hg_2SO_4 = 55973 - 10788 = \mathbf{45185}$ gramkalorieën.

6. Ter bepaling van het warmte-effekt, dat de omzetting:

$$CdSO_4 + \frac{{}^8/_3}{A - {}^8/_3}\ CdSO_4 . AH_2O = \frac{A}{A - {}^8/_3}\ CdSO_4 . {}^8/_3\ H_2O$$

(Hierin [2]) is bij 18°.0 C. A = 15.17)

bij 18°.0 begeleidt, hebben wij (bij 18°.0) langs kalorimetrischen weg gemeten:

a. De oploswarmte $CdSO_4$—$CdSO_4 . 400 H_2O = \mathbf{10760}$ gramkalorieën.

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **34**, 612 (1900).

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **34**, 612 (1900).

b. De oploswarmte $CdSO_4 . {}^8/_3 H_2O - CdSO_4 . 400 H_2O$ = **2556** gramkalorieën.

c. De verdunningswarmte $CdSO_4 . 15 . 17 H_2O - CdSO_4 . 400 H_2O$ = = **1328** gramkalorieën, terwijl buitendien nog werd gemeten:

d. De verdunningswarmte $CdSO_4 . 15.17 H_2O - CdSO_4 . 440.61 H_2O$ = = **1356** gramkalorieën.

Het bovenbedoelde warmte-effekt wordt nu:

$10760 + 0.213 \times 1328 - 1.213 \times 2556 =$ **7943** gramkalorieën.

5. Het warmte-effekt, bedoeld in § 3, is voor cellen, die een amalgaam van 10 gew. % Cd bevatten [1]), met groote nauwkeurigheid door HULETT vastgesteld op — 5675 gramkalorieën.

6. De totale chemische energie der WESTON-cel bij 18°.0 wordt nu:

$(E_c)_{18°.0} = 45185 + 7943 - 5675 =$ **47453** gramkalorieën.

Wij merken hierbij op, dat in de bovenstaande berekening alle grootheden betrekking hebben op γ-kadmium [2]). Uitgaande van α-kadmium, komt men tot hetzelfde resultaat. Immers, het verschil der vormingswarmten van kadmiumsulfaat en merkurosulfaat moet dan met de overgangswarmte γ-kadmium $\rightarrow$ α-kadmium worden verminderd. (739 gramkalorieën [2])). Anderzijds wordt ook de warmte-hoeveelheid, benoodigd om 1 gramatoom α-kadmium aan het amalgaam te onttrekken, hetzelfde bedrag kleiner, zoodat het eindresultaat onveranderd blijft.

7. Dat er een niet onbelangrijk verschil bestaat tusschen de nieuwe, door ons bepaalde kalorische waarden, en die, welke tot dusverre bij de berekening der chemische energie van het WESTON-element werden aangenomen, moge blijken uit het volgende overzicht:

	Oude bepalingen	Nieuwe bepalingen
Verschil der vormingswarmten van $CdSO_4$ en Hg_2SO_4	44900	45185
Oploswarmte $CdSO_4$. anh. — $CdSO_4 . 400 H_2O$	10740	10760
„ $CdSO_4 . {}^8/_3 H_2O - CdSO_4 . 400 H_2O$ . . .	2660	2556
Verdun.warmte $CdSO_4 . 15.17 H_2O - CdSO_4 . 400 H_2O$.	1440	1328

8. Ten einde nu de langs thermochemischen weg gevonden chemische energie der WESTON-cel (bij 18°.0) te vergelijken met die, welke

[1]) Voor het amalgaam van 8 gew. % geldt hetzelfde. Zie BIJL, Zeitschr. f. physik. Chemie **41**, 641 (1902).

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **85**, 419 (1913); **87**, 409 (1914); **89**, 493 (1915).

men uit elektrische metingen berekent, hebben wij een aantal (24) WESTON-cellen op hare E.K. en haren temperatuurkoëfficiënt onderzocht. Het onderzoek heeft als resultaat geleverd, dat zoowel de temperatuurformule, door JAEGER en WACHSMUTH [1]) opgesteld:

$$E_t = E_{20} - 0.0000038\,(t-20) - 0.00000065\,(t-20)^2$$

als die, welke WOLFF [2]) geeft:

$$E_t = E_{20} - 0.00004075\,(t-20) - 0.000000944\,(t-20)^2 + 0.0000000098\,(t-20)^3$$

praktisch een goede aansluiting aan de metingen leveren, hoewel beide uitdrukkingen het bezwaar hebben, dat zij door de genoemde auteurs verkregen zijn met behulp van cellen, die een $12^1/_2$ gew. % amalgaam bevatten. Dit amalgaam is beneden $\pm 15°$ niet meer een tweephasen-systeem.

De vergelijking door WOLFF gegeven, verdient de voorkeur, daar zij een *maximum* der E. K. bij ongeveer $+ 3°$ C. levert, hetgeen overeenkomt met het feit, dat kadmiumsulfaat volgens de onderzoekingen van MYLIUS en FUNK [3]) inderdaad bij die temperatuur een *minimum* in zijn oplosbaarheidslijn vertoont.

9. Volgens de temperatuurformule van JAEGER en WACHSMUTH zou zulk een maximum der E. K. bij $-9°$ C. moeten worden gevonden.

10. Berekent men met behulp der uitdrukking van WOLFF de chemische energie van het WESTON-element bij 18°.0 C. dan vindt men:

$$(E_c)_{18°.0} = 1.018378 \text{ Volt.}$$

$$\left(\frac{dE}{dT}\right)_{18°.0} = -0.0000368 \frac{\text{Volt}}{\text{graad}}$$

waaruit volgt:

$(E_c)_{18°.0} = (1.018378 + 291 \times 0.0000368)\,46105 = \mathbf{47446}$ gramkalorieën.

De vergelijking van JAEGER en WACHSMUTH levert de waarde $(E_c)_{18°.0} = 47427$ gramkalorieën).

11. Het resultaat van ons onderzoek laat zich dus in het kort aldus samenvatten, dat de tot dusverre bestaande afwijkingen tusschen de langs thermochemischen en elektrischen weg bepaalde chemische energie van het WESTON-normaalelement bij 18°.0 hare verklaring hebben gevonden.

Bij 18°.0 C. bedraagt de chemische energie dezer cel:

a. Berekend uit *thermochemische* gegevens: **47453** gramkalorieën.

b. Berekend uit *elektrische* gegevens: **47446** gramkalorieën.

Utrecht, Juni 1915. VAN 'T HOFF-*Laboratorium*.

[1]) Wied. Ann. N. F. **59**, 575 (1896).

[2]) Bull. of the Bureau of Standards, Washington **5**, 309 (1908).

[3]) Ber. d. d. chem. Ges. **30**, 824 (1897).

Natuurkunde. — De Heer ZEEMAN biedt eene mededeeling aan over: *„De doorgang van licht door de spleet van een spektroskoop"*.

Terwijl men het volle oplossend vermogen van een spektroskoop eerst met een oneindig fijne spleet zou kunnen bereiken, zoo kan men toch met een zeer fijne spleet nog dicht in de buurt van de hoogste waarde van dat vermogen komen.

Duidelijk komt dit uit indien men volgens SCHUSTER [1]) invoert de zoogenaamde „normale" spleetwijdte d, gedefinieerd door de betrekking $d = \frac{f\lambda}{4D}$, waarin f de brandpuntsafstand van het collimatorobjectief met den diameter D voorstelt, en λ de golflengte van het invallende licht is. De „zuiverheid" [2]) van het spectrum wordt bij buitengewoon fijne spleet gelijk aan het oplossend vermogen. Bij normale spleetwijdte is de zuiverheid slechts 1,4 % minder dan de grootst mogelijke. Met een spleet van tweemaal de normale wijdte krijgt men bijna de dubbele hoeveelheid licht en een zuiverheid die slechts 5,7 % van de maximum waarde afwijkt. Meer dan viermaal de normale wijdte moet een spleet nooit verkrijgen, daar dan de zuiverheid van het spectrum zeer snel afneemt, terwijl toch bij onbegrensd wijde spleet de lichtintensiteit nooit boven viermaal de waarde stijgt die bij normale spleetwijdte wordt waargenomen.

In de praktijk komt dit alles dus daarop neer dat als de lichtbron voldoende intensiteit heeft, de spleetwijdte in de buurt van $\frac{f\lambda}{4D}$ zal worden genomen. Een nauwere spleet geeft aanleiding tot lichtverlies zonder winst in oplossend vermogen en een wijdere spleet vermindert al spoedig belangrijk het oplossend vermogen. Als voorbeeld kies ik een collimator met een objectief, waarvoor $D = 15$ c.M., $f = 325$ c.M. is, terwijl $\lambda = 5 \times 10^{-5}$ c.M. moge zijn. Dan is dus $d = \frac{f\lambda}{4D} = 0{,}0027$ m.M.

Eenigen tijd geleden [3]) heb ik er op gewezen dat met zeer nauwe spleten de waarneming van de *gepolariseerde* componenten van

[1]) A. SCHUSTER. The optics of the spectroscope. Astrophys. Journ. **21**, 197. 1905.

[2]) SCHUSTER l.c. zie ook, bij voorbeeld: ZEEMAN. Magneto-optische Untersuchungen. Barth. Leipzig. p. 7. 1914.

[3]) Over de polarisatie van het licht door de spleet van een spectroskoop en daardoor teweeggebrachte fouten. Deze Verslagen p. 628, October 1912.

magnetisch gesplitste lijnen zeer bemoeilijkt kan worden. De (electrische) trillingen, die loodrecht op de lengterichting van de spleet geschieden, werden, terwijl de spleet langzaam vernauwd werd, ten slotte bijna niet meer doorgelaten.

Het schijnt interessant enkele metingen mede te deelen, die doen zien *bij welke spleetwijdte* de bedoelde polarisatieverschijnselen voor den dag komen. Wij kunnen er ons dan een oordeel over vormen in hoeverre storingen door de fijnheid van de spleet te verwachten zijn.

Met de inrichting die in fig. 1 is geschetst, kon de relatieve verzwakking der horizontale trillingen gemakkelijk gemeten worden.

Monochromatisch groen licht valt op een spleet S, waarachter een kalkspaath rhomboëder K geplaatst is in zoodanigen stand, dat twee beelden van de spleet ontstaan, waarvan het eene door verticale, het andere door horizontale trillingen wordt gevormd. Met een nicol N kan men de intensiteit der beelden gelijk maken.

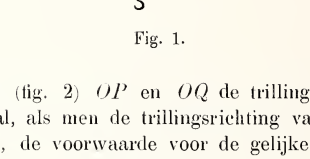


Fig. 1.

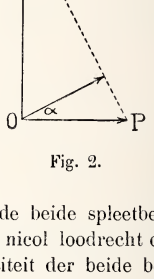


Fig. 2.

Zijn (fig. 2) OP en OQ de trillingen in de beide spleetbeelden, dan zal, als men de trillingsrichting van den nicol loodrecht op PQ plaatst, de voorwaarde voor de gelijke intensiteit der beide beelden zijn tang. $\alpha = OP : OQ$. De verhouding der intensiteiten van de horizontale en verticale trillingen wordt dan gegeven door tang^2 α.

Een eerste proef werd genomen met een spleet (van platinoid) uit een spektroskoop met constante deviatie van Hilger.

De uitkomsten zijn in het volgende tabelletje samengevat. (p. 201).

De waarde van de spleetwijdte bij tang. $\alpha = 1$ is die waarin het eerste begin van uitdooving der horizontale trillingen merkbaar werd.

De volgende waarnemingen zijn verricht, met een spleet (eveneens uit platinoid) behoorende tot den collimator van een echelon spectroskoop. (zie tabelletjes p. 201).

groen licht

wijdte spleet in m.M.	tang. α
0.010	1
0.004	0.5
0.002	0.3
0.001	0.2

rood licht

wijdte in m.M.	tang. α
0,0017	1
0,0015	0.7
0.0013	0.5
0.0010	0.3
0.0005	0

groen licht

wijdte in m.M.	tang. α
0.0015	1
0.0013	0.6
0.0010	0.5
0.0007	0.3
0.0004	0

Merkwaardig is het verschil in absolute wijdte waarbij bij de twee spleten dezelfde verschijnselen optreden. Want, ofschoon de metingen op bijzondere nauwkeurigheid geen aanspraak mogen maken, men kan het verschillend gedrag in de twee gevallen toch wel als bewezen aannemen. Zeer waarschijnlijk speelt de vorm der spleetranden hierbij eene rol.

De afhankelijkheid van de golflengte is in den zin, dien men zou verwachten.

Met wit licht werden ook enkele proeven gedaan. Het beeld door de horizontale trillingen gevormd neemt terwijl het zwakker wordt bij vernauwing van de spleet eene blauwe tint aan.

Wij komen dus tot het resultaat dat bij herhaaldelijk in het laboratorium bij spektrographen voorkomende waarden van de spleetwijdte, reeds polarisatieverschijnselen een rol kunnen spelen. Naarmate de verhouding van $\frac{f\lambda}{D}$ grooter wordt genomen, zal men er minder van bemerken. Zoo zal men bij den spectrograaph met een brandpuntsafstand van 75 voet in het Mount Wilson Solar observa-

tory zeker van de beschouwde polarisatieverschijnselen niets kunnen opmerken.

Zeer onlangs is een vraagstuk verwant aan den doorgang van licht door een nauwe spleet theoretisch door RAYLEIGH behandeld in eene verhandeling „On the Passage of waves through fine slits in thin opaque screens" [1]). Maar zooals door RAYLEIGH wordt opgemerkt, „It may be well to emphasize that the calculations of this paper relate to an aperture in an *infinitely thin* perfectly conducting screen. We could scarcely be sure beforehand that the conditions are sufficiently satisfied even by a scratch upon a silver deposit. The case of an ordinary spectroscope slit is quite different. It seems that here the polarisation observed with the finest practicable slits corresponds to that from the less fine scratches on silver deposits".

Met de laatste zinsnede doelt RAYLEIGH op de waarneming van FIZEAU, die bij krassen in een zilverlaagje op glas, waarnam dat het doorgelaten licht gepolariseerd was loodrecht op de richting van de kras als deze $\frac{1}{1000}$ millimeter breed was; daarentegen was de polarisatie evenwijdig aan de richting van de kras, dus overwogen de electrische trillingen loodrecht daarop, bij een breedte, die geschat werd op $\frac{1}{10000}$ millimeter. Bij een spektroskoop-spleet komt dat laatste geval niet voor.

Men zal zich herinneren dat DU BOIS en RUBENS [2]) bij draadtralies met ultrarood licht een omkeerpunt, zooals FIZEAU waarnam bij krassen, hebben gevonden.

Meteorologie. — De Heer VAN DER STOK biedt eene mededeeling aan over: *„Het verband tusschen meteorologische toestanden in Nederland en in omliggende plaatsen. Verschil in luchtdrukking en wind."*

1. Uit vroegere mededeelingen is gebleken, dat de verhouding tusschen de richting en grootte van den gradiënt der luchtdrukking eenerzijds en de kracht en afwijkingshoek (tusschen wind- en gradiëntrichting) van den wind anderzijds geen constante is, maar verschillend met het azimuth van den gradiënt [3]) en met toe- en afneming van het verschil in drukking [4]).

[1]) RAYLEIGH. Proc. R. S. London. Vol **89**. 194. 1914.

[2]) H. DU BOIS en H. RUBENS. Ber. Berl. Akademie 1129. 1892.

[3]) Over den afwijkingshoek tusschen gradiënt van luchtdrukking en luchtbeweging. Versl. Ak. v. Wet. **20**, 1912 (848—858).

[4]) Over de verandering van het weder in verband met locale toestanden. Ibid. **20**, 1912 (839—848).

Kiest men uit de voor Nederland berekende en op de weerkaartjes vermelde gradiënten de acht hoofdrichtingen, dan vindt men, voor het tijdvak 1904—1910 en den wind te de Bilt, de volgende resultaten, geldende voor het geheele jaar.

TABEL I. Gemiddelde afwijkingshoek α en windkracht (Beaufortschaal) voor verschillende richtingen van den eenheidsgradiënt.

Richting-gradiënt	Aantal waarnemingen $z =$				Gemiddelde kracht $\alpha =$			Gem. kracht voor grad. = 1	Gem. afw. hoek
	45°	67°.5	90°	Som	45°	67°.5	90°		
N	208	165	66	439	1.9	1.8	2.0	1.86	60°
NE	44	123	112	279	1.8	1.9	2.0	1.93	73
E	17	44	59	120	3.0	2.8	3.2	2.97	79
SE	14	54	42	110	**3.4**	**2.9**	**3.2**	**3.06**	73
S	69	71	39	179	2.2	2.0	2.0	2.05	64
SW	38	92	51	181	1.9	2.1	2.6	2.17	69
W	75	73	28	176	2.1	2.3	2.3	2.14	62
NW	180	122	29	331	1.9	2.0	2.3	1.95	57
Som	645	744	426	1815	Gem. 1.94	2.03	2.30	2.05	64.8

Tegen de hierbij gevolgde methode van onderzoek zijn verschillende bezwaren in te brengen.

Afwijkingshoeken kleiner dan 45° zijn in dit onderzoek buiten rekening gelaten omdat deze veelal gepaard gaan met zwakke windkrachten, zoodat de richting onzeker wordt.

Uit de groote frequenties voor 45° bij N- en NW-richting van den gradiënt (208 en 180), grooter dan de andere frequenties, blijkt echter dat de verwaarloozing van kleinere waarden van α in dit geval zeker tot een te groote waarde van den afwijkingshoek moet leiden terwijl voor E- en SE-gradiëntrichting deze tegenwerping niet geldt, daar hier de invloed van kleinere waarden dan 45° door dien van grootere dan 90° wordt opgewogen. De uitkomsten van dit onderzoek zijn dus niet alleen absoluut, maar ook relatief niet als juist te beschouwen.

Een ernstiger bezwaar tegen deze werkwijze is, dat uit tabel I blijkt, dat het meteorologisch veld geenszins als homogeen kan beschouwd worden; oostelijke en zuid-oostelijke gradiënten gaan in 't algemeen gepaard met aanmerkelijk grootere windkrachten en afwijkingshoeken dan noordelijk en noord-westelijk gerichte. De

frequenties wijzen er op dat met een gradiënt van gegeven grootte en richting verschillende krachten en afwijkingshoeken kunnen samenvallen, zoodat de gradiënt, berekend als *resultante* van de verschillen in drukking tusschen het centraal station en de vier hoofdstations slechts ten deele als maatstaf van den wind mag worden aangenomen. Een positief verschil in drukking in een gegeven richting oefent niet denzelfden invloed uit als een negatief drukkings-verschil in de tegenovergestelde richting. Wil men dus het verband tusschen drukkingsverschil en wind nader leeren kennen, dan kan men niet volstaan met de berekening eener resultante, maar moeten de verschillende richtingen ieder voor zich met een eigen coëfficiënt van werking in rekening gebracht worden.

2. Ten einde dit doel te bereiken zijn, voor elken dag van de acht maanden: Januari, Februari, December, 1912 en 1913 en Januari, Februari 1914, de *verschillen* in barometerstand, berekend tusschen De Bilt eenerzijds en Valencia, Biarritz, München, Neufahrwasser en Lerwick anderzijds, in verband gebracht met den wind te Vlissingen waargenomen, zooals die in de jaarboeken van het K. N. M. I. is gepubliceerd.

De gemiddelde verschillen voor het geheele tijdperk zijn:

1.	Vlissingen	—Valencia	+ 5.8 mM.
2.	,,	—Biarritz	— 1.9
3.	,,	—München	— 4.3
4.	,,	—Neufahrwasser	+ 0.4
5,	,,	—Lerwick	+ 7.9.

De gemiddelde wind te Vlissingen was, gedurende hetzelfde tijdperk:

3.70 M.p.S.	S 25°36′ W
$W_n = -3.34$	Noord-componente
$W_e = -1.60$	Oost-componente.

De afstand D en het Azimuth A der verbindingslijnen zijn:

1.	$D = 8°34'$	$A =$ N 278°41′ E
2.	8°40′	205°31′
3.	6°8′	119°39′
4.	9°23′	66°4′
5.	9°8′	345°4′

Noemt men de *afwijkingen* van de luchtdrukverschillen van deze gemiddelde waarde x_1, $x_2 \ldots x_5$, die van de noord- en oost-componente van den wind x_6 en x_7, dan kan men, aannemende dat het gebruik eener lineaire betrekking geoorloofd is, stellen:

$$x_6 = b_{61}x_1 + b_{62}x_2 + \ldots + b_{65}x_5$$
$$x_7 = b_{71}x_1 + b_{72}x_2 + \ldots + b_{75}x_5 .$$

De bewerking geschiedde volgens de vroeger aangegeven methode, die de volgende resultaten opleverde :

$r_{12} = +0.383$	$r_{16} = -0.456$	$\sigma_1 = 8.47$ mM.
$r_{13} = -0.185$	$r_{26} = +0.256$	$\sigma_2 = 7.15$,,
$r_{14} = -0.354$	$r_{36} = +0.737$	$\sigma_3 = 4.57$,,
$r_{15} = +0.297$	$r_{46} = +0.300$	$\sigma_4 = 7.72$,,
$r_{23} = +0.576$	$r_{56} = -0.561$	$\sigma_5 = 8.97$,,
$r_{24} = -0.116$	$r_{17} = +0.313$	$\sigma_6 = 4.55$ M.p.S.
$r_{25} = -0.201$	$r_{27} = +0.765$	$\sigma_7 = 6.01$,,
$r_{34} = +0.290$	$r_{37} = +0.522$	
$r_{35} = -0.491$	$r_{47} = -0.375$	
$r_{45} = +0.197$	$r_{57} = -0.463$	

Voorts voor de toestandvergelijkingen :

$$\left.\begin{aligned} x_6 &= -0.134\,x_1 + 0.002\,x_2 + 0.537\,x_3 + 0.061\,x_4 - 0.123\,x_5 \\ x_7 &= +0.089\,x_1 + 0.426\,x_2 + 0.293\,x_3 - 0.227\,x_4 - 0.155\,x_5 \end{aligned}\right\} \quad (1)$$

Voor den algemeenen correlatie-coëfficiënt van de eerste vergelijking (noord-comp.) werd gevonden $R = 0.825$, voor dien der tweede vergelijking (oost-comp.) $R = 0.870$.

Hieruit volgt, dat de actneele verdeeling van drukking, afgeleid uit observaties gedaan op vijf omliggende stations, voor $85^0/_0$ rekenschap kan geven van den in het centrum heerschenden wind.

De verwachtingen omtrent de afwijkingen van de gemiddelde waarde met de middelbare onzekerheid $\sigma_6 = \pm 4.55$ en $\sigma_7 = \pm 6.01$, als ruwste benaderingen der wind-componenten, worden dus door de vergelijking (1) verbeterd met :

$$(1 - \sqrt{1 - R^2}) \times 100 \left\{ \begin{matrix} = 43^6 \\ = 50^5 \end{matrix} \right. \text{ Procent.}$$

Uit de vergelijking (1) blijkt, dat een positieve gradiënt in de richting van Valencia een SE. wind veroorzaakt, in de richting van Biarritz een E, van München een NE, van Neufahrwasser een NW en van Lerwick een SW wind ten gevolge heeft ; voorts dat, ofschoon de afstand ongeveer dezelfde is, Biarritz een veel grooteren invloed uitoefent dan Valencia. Deze uitkomsten stemmen overeen met hetgeen eene studie der weerkaartjes leert, maar leveren tevens quantitatieve verhoudingen op, die eene berekening der resultante mogelijk maken.

Met behulp der vergel. (1) kan men echter op duidelijker wijze den invloed van de gradiënt-richting op de windsnelheid en den

afwijkingshoek aantoonen, door de vraag te stellen : welke wind het gevolg zal zijn van, of beter uitgedrukt, gepaard zal gaan met een fictieve verdeeling van drukking, waarbij in het geheele veld de drukking gelijkmatig is verdeeld en voorgesteld wordt door een schaar van rechtlijnige isobaren, die achtereenvolgens met de acht hoofdstreken samenvallen en op eenheidsafstand, (1 mM. per breedtegraad) van elkander liggen. Indien de afstand van een station tot Vlissingen wordt voorgesteld door D, het azimuth van de verbindingslijn, geteld van Noord over Oost, door A, het azimuth van den luchtdrukgradiënt door α, en het gemiddelde barometerverschil door β, dan zal

$$x_i = D \cos (A_i - \alpha) - \beta_i$$

waarin aan i achtereenvolgens de waarde 1 tot 5 wordt gegeven.

Uit de aldus uit (1) berekende waarden van x_6 en x_7 volgen dan de componenten van den wind :

$$W_n = w_n + x_6 \qquad W_e = w + x_y.$$

Volgens deze berekening vindt men dan :

TABEL II.

Richting gradiënt	Snelheid wind voor grad. = 1 M. p. S.	Wind-richting	Afwijkingshoek
N	5.43	N 248° E	68°
NE	5.29	294	69
E	5.53	349	79
SE	7.21	35	80
S	8.35	67	67
SW	7.55	97	52
W	5.56	139	49
NW	4.90	198	63

Overeenkomstig de in § 1 uitgesproken verwachting wordt dus volgens deze betere methode een kleinere minimumwaarde voor den afwijkingshoek gevonden dan in tabel I ; tevens is de ligging van de maxima en minima ietwat verschoven.

Voorts moge de aandacht gevestigd worden op het feit, dat voor de correlatie dezer *verschillen* in drukking tusschen München en Lerwick een negatieve waarde is gevonden $r_{35} = -0.491$ van dezelfde orde als de *partieele* correlatie van de afwijkingen van drukking

tusschen Clermont en Christiansund [1]) nl. — 0.526 en tusschen het Azorengebied en IJsland. De langwijlige berekening van partieele corr.-coëff. kan dus dikwerf worden ontgaan door *verschillen* te vormen, waardoor de groote gemeenschappelijke invloeden worden geëlimineerd.

3. In een derde onderzoek is de gemiddelde wind in Nederland, berekend (voor 7 v.m. en hetzelfde tijdperk als in § 2 vermeld) uit de stations de Bilt, Vlissingen, Helder en Groningen, in verband gebracht met de *verschillen* in luchtdrukking tusschen eenerzijds de Bilt, anderzijds Sylt, Dresden, Mülhausen, Ile d'Aix, Valencia en Lerwick, wier azimuth onderling ± 60° verschilt.

De gevolgde numeroteering is:

	Verschillen in luchtdrukking	Gemiddelde waarden	Standard deviation
1.	de Bilt—Sylt	+ 1.58 mM.	$\sigma_1 = 4.96$ mM.
2.	„ —Dresden	— 1.99	$\sigma_2 = 4.16$
3.	„ —Mülhausen	— 3.71	$\sigma_3 = 4.74$
4.	„ —Ile d'Aix	1.48	$\sigma_4 = 6.38$
5.	„ —Valencia	+ 5.31	$\sigma_5 = 8.47$
6.	„ —Lerwick	+ 7.95	$\sigma_6 = 8.97$
	Wind		
7.	Noord-componente	— 2.63 M.p.S.	$\sigma_7 = 3.61$ M.p.S.
8.	Oost-componente	— 0.95	$\sigma_8 = 4.52$

Voor de correlatie-coëff. is gevonden:

$r_{12} = +0.366$	$r_{25} = -0.411$	$r_{45} = +0.420$
$r_{13} = -0.446$	$r_{26} = -0.271$	$r_{46} = -0.289$
$r_{14} = -0.520$	$r_{27} = +0.663$	$r_{47} = +0.243$
$r_{15} = -0.253$	$r_{28} = -0.246$	$r_{48} = +0.763$
$r_{16} = +0.546$		
$r_{17} = -0.168$	$r_{34} = +0.782$	$r_{56} = +0.300$
$r_{18} = -0.820$	$r_{35} = +0.014$	$r_{57} = -0.398$
	$r_{36} = -0.508$	$r_{58} = +0.323$
$r_{23} = +0.354$	$r_{37} = +0.624$	$r_{67} = -0.635$
$r_{24} = -0.061$	$r_{38} = +0.687$	$r_{68} = -0.535$

De toestandvergelijkingen hieruit berekend worden: voor x_7 (Noord-comp.) en x_8 (Oost-comp.):

$$\left.\begin{aligned} x_7 &= -0.085x_1 + 0.396x_2 + 0.255x_3 - 0.038x_4 - 0.060x_5 - 0.103x_6 \\ x_8 &= -0.239x_1 - 0.346x_2 + 0.454x_3 + 0.068x_4 + 0.083x_5 - 0.129x_6 \end{aligned}\right\} \quad (2)$$

met de algemeene correlatie-coëfficiënten:

[1]) Deze Verslagen Mei 1915 p. 12.

$$R_7 = 0.856\,, \quad R_8 = 0.938$$

zoodat de verwachting ten opzichte van een eerste benadering met σ_7 en σ_8 als middelbare onzekerheid hierdoor is verbeterd met resp. 48 en 65 procent en de berekening met 6 omliggende stations voor de noord-componente slechts een verbetering van 5°/₀, voor de oost-componente echter van 15°/₀, oplevert, vergeleken met de eerste bewerking met 5 stations. De waarschijnlijke onzekerheid wordt ± 1.24 en ± 1.05 M.p.S.

In tabel III vindt men de uit vergelijking (2) berekende waarden van windsnelheid, windrichting en afwijkingshoek voor verschillende richtingen van den gradiënt en een uniform veld van 1 mM. drukkingverschil per breedtegraad.

TABEL III.

Richting gradiënt	Richting wind	Wind-snelheid	Afwijkings-hoek
N	N 231° E	3.43 M.p.S.	51°
NNE	258	3.39	56
NE	285	3.35	60
ENE	309	3.56	62
E	338	3.76	68
ESE	3	4.11	**70**
SE	25	4.44	70
SSE	45	4.96	67
S	62	5.28	62
SSW	80	**5.46**	57
SW	96	5.39	51
WSW	114	5.14	47
W	133	4.73	43
WNW	154	4.27	42
NW	178	3.86	43
NNW	204	3.58	47

Een vergelijking van deze uitkomsten met die van tabel II toont aan, dat de invoering van een land-gemiddelde van den wind wel is waar een grootere regelmaat in het verloop der getallen teweeg

brengt, maar aanmerkelijke verschillen in de drie berekende grootheden doet ontstaan. De windsnelheid en de afwijkingshoeken zijn kleiner geworden, evenals het azimuth van de windrichting. Hieruit volgt dat de noordelijke stations in alle opzichten een van Vlissingen verschillend karakter dragen en eene samenvoeging, als in dit onderzoek is geschied, niet wenschelijk is.

Scheikunde. — De Heer JAEGER biedt, mede namens den Heer JUL. KAHN, eene mededeeling aan: *„Onderzoekingen over de Temperatuur-Koëfficienten der Vrije Molekulaire Oppervlakte-Energie van Vloeistoffen tusschen —80° en 1650° C."*: **X.** *Metingen aan eene Reeks van Alifatische Verbindingen.*

§ **1.** Voor het vergelijken van de grootte der molekulaire oppervlakte-energie bij meerdere, in eenvoudig substitutie-verband staande verbindingen der alifatische reeks, bleek het noodig, om ook van de volgende stoffen de oppervlakte-spanning en haren temperatuurkoëfficient nader te leeren kennen: *Aethyljodide, Aethyleenchloride, Aethylideenchloride, Acetyleentetrachloride, Acetyleentetrabromide, Epichloorhydrine, Zwavelkoolstof, Methylalkohol, Mierenzuur, Mono-, Di-* en *Trichloorazijnzuur, Laevulinezuur, Nitromethaan, Broomnitromethaan, Capronitril, Barnsteenzure Dimethylester, Broomisobarnsteenzure Diaethylester,* en *Acetylaceton.*

De hierop betrekking hebbende metingen worden in het volgende medegedeeld.

De bepaling van het soortelijk gewicht geschiedde, hetzij pyknometrisch, hetzij met behulp van uitdrukkelijk voor dat doel gekonstrueerde volumeters, welke van te voren nauwkeurig geijkt waren. Wanneer geen dezer beide methoden konden worden toegepast, geschiedde de bepaling met behulp eener hydrostatische methode, welke oorspronkelijk door den eerste onzer voor het meten van het specifiek gewicht van gloeiend-vloeibare zouten en magma's werd ontwikkeld, en welke later ter gelegener plaatse in bijzonderheden zal worden beschreven. Door voorafgaande proefnemingen en vergelijking der aldus verkregene resultaten met die, welke langs andere wegen gewonnen waren, werden de doelmatigheid en betrouwbaarheid der methode bewezen, en werd de graad der bereikte nauwkeurigheid vastgesteld; deze laatste bleek niet minder te zijn dan die, welke volgens de gebruikelijke wijze van arbeiden verkregen wordt.

§ 2.

I.

Aethyljodide: C_2H_5J.

Temperatuur in ° C.	Maximale Drukking H		Oppervlaktespanning χ in Erg. per cM².	Specifiek Gewicht $d_{4°}$	Molekulaire Oppervlakte-energie μ in Erg. per cM².
	in mM. kwikzilver van 0° C.	in Dynes			
−20°.5	1.427	1903.1	32.5	2.024	580.7
0	1.337	1782.7	30.4	1.979	551.4
20.4	1.238	1650.9	28.1	1.934	517.6
40.4	1.143	1524.8	25.9	1.895	483.6
64.8	1.023	1364.3	23.1	1.845	439.0

Molekuulgewicht: **152.88.** Straal van de kapillaire buis: 0.03489 cM. Indompelingsdiepte: 0.1 mM.

De zorgvuldig gezuiverde vloeistof kookt onder 760 mM. druk bij 72.5° C. Het stolpunt ligt (TIMMERMANS) bij −110°.9 C. Bij het kookpunt heeft χ de waarde: 22.3 Erg.

De temperatuurkoëfficient van μ is tusschen −20° en 0° C.: **1.43**; tusschen 0° en 20°.4 C.: **1.65**; en tusschen 20° en 65° C.: **1.84** Erg. per graad: hij neemt dus met stijgende temperatuur geleidelijk toe.

II.

Aethyleenchloride: $C_2H_4Cl_2$.

Temperatuur in ° C.	Maximale Drukking H		Oppervlaktespanning χ in Erg. per cM².	Specifiek Gewicht $d_{4°}$	Molekulaire Oppervlakte-energie μ in Erg. per cM².
	in mM. kwikzilver van 0° C.	in Dynes			
*−20°	1.176	1567.8	37.2	1.311	664.4
* 0	1.080	1439.8	34.1	1.283	617.9
29.9	0.961	1281.2	30.1	1.239	558.2
48	0.880	1173.8	27.5	1.213	517.2
58.9	0.831	1107.7	25.9	1.197	491.5
86	0.733	977.2	22.7	1.158	440.4

Molekuulgewicht: **98.95.** Straal van de kapillaire buis: 0.04839 cM.; bij de met * gemerkte waarnemingen was deze: 0.04867 cM. Indompelingsdiepte: 0.1 mM.

De stof kookt onder 770 mM. druk konstant bij 86° C. In vast koolzuur en alkohol kristalliseert ze en smelt dan bij −35° C. Bij het kookpunt heeft eene waarde van 22.7 Erg. per cM². Het soortelijk gewicht was bij 15° C.: 1.2609; bij 25° C.: 1.2463; bij 50 C.: 1.2103. Bij t° C.: $d_{4°} = 1.2826 - 0.001446\,t$.

De temperatuurkoëfficient van μ is gemiddeld: **2.16** Erg. per graad.

Aethylideenchloride: $CH_3 . CHCl_2$.

Temperatuur in ° C.	Maximale Drukking H in mM. kwikzilver van 0° C.	Maximale Drukking H in Dynes	Oppervlaktespanning χ in Erg. per cM².	Specifiek Gewicht $d_{4°}$	Molekulaire Oppervlakteenergie μ in Erg. per cM².
—76°	1.144	1525.2	35.9	1.329	635.4
*—21	0.903	1203.9	28.3	1.240	524.5
* 0	0.819	1091.1	25.7	1.207	485.0
30.4	0.722	963.0	22.4	1.159	434.3
47.8	0.663	884.4	20.6	1.130	406.2
60.9	0.626	834.9	19.4	1.109	387.4

Molekuulgewicht: **98.95**. Straal van de kapillaire buis: 0.04839 cM.; bij de met * gemerkte waarnemingen was deze: 0.04867 cM. Indompelingsdiepte: 0.1 mM.

De vloeistof kookt onder 770 mM. druk bij 60°.9 C. Bij —80° C. wordt zij wel troebel, maar kristalliseert niet. Volgens TIMMERMANS smelt de stof bij —96°.6 C. Bij het kookpunt is χ: **19.4** Erg. per cM². Het specifiek gewicht bij 15° C. was: 1.1830; bij $t°$ C.: $d_{4°} = 1.2069 - 0.0016\, t + 0.00000015\, t^2$.

De temperatuurkoëfficient van μ daalt geleidelijk met stijgende temperatuur: tusschen —76° en —21° C. is hij: **2.00**; tusschen —21° en 0° C.: **1.88**; tusschen 0° en 30°.4 C.: **1.66**; tusschen 30°.4 C. en 47°.8 C.: **1.61**; en tusschen 47°.8 C. en 60°.9 C.: **1.43** Erg. per graad. De kromme is dus hol naar de bovenzijde toe.

IV.

Acetyleentetrachloride: $C_2H_2Cl_4$.

Temperatuur in ° C.	Maximale Drukking H in mM. kwikzilver van 0° C.	Maximale Drukking H in Dynes	Oppervlaktespanning χ in Erg. per cM².	Specifiek Gewicht $d_{4°}$	Molekulaire Oppervlakteenergie μ in Erg. per cM².
*—21°	1.254	1672.4	39.4	1.657	856.2
* 0	1.171	1561.5	36.7	1.620	809.6
29.9	1.054	1405.2	32.7	1.570	736.6
47.4	0.983	1310.2	30.5	1.544	694.7
58.3	0.936	1248.2	29.0	1.526	665.8
87.1	0.834	1111.8	25.7	1.488	600.0
103.2	0.784	1045.7	24.1	1.468	567.7
117.7	0.725	967.1	22.2	1.452	526.8
127.8	0.694	925.8	21.2	1.440	505.9

Molekuulgewicht: **167.86**. Straal van de kapillaire buis: 0.04839 cM.; bij de met * gemerkte waarnemingen was deze: 0.04867 cM. Indompelingsdiepte: 0.1 mM.

De vloeistof kookt bij 146°.3 en 758 mM. In koolzuur en alkohol wordt ze vast, en smelt dan bij —50° C. Bij 't kookpunt is χ cirka: 20.5 Erg. per cM². Het specifiek gewicht bij 25° C. is: 1.5779; bij 50° C.: 1.5394; bij 75° C.: 1.5042; bij $t°$: $d_{4°} = 1.6197 - 0.001738\, t + 0.00000264\, t^2$.

De temperatuurkoëfficient van μ is vrijwel konstant: **2.36** Erg. per graad.

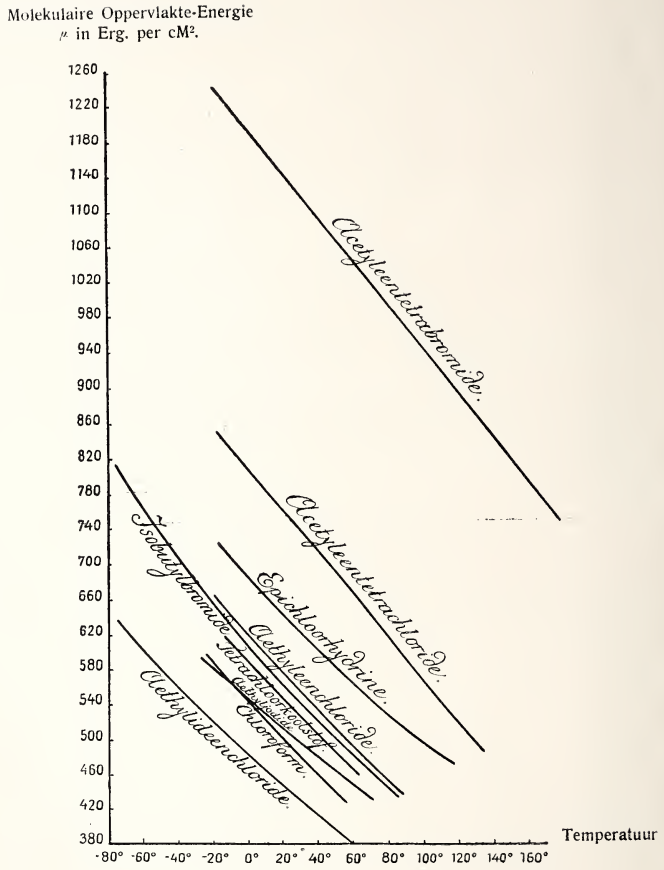

Molekulaire Oppervlakte-Energie
μ in Erg. per cM².
1260
1220
1180
1140
1100
1060
1020
980
940
900
860
820
780
740
700
660
620
580
540
500
460
420
380
-80° -60° -40° -20° 0° 20° 40° 60° 80° 100° 120° 140° 160°
Temperatuur
Acetyleentetrabromide.
Acetyleentetrachloride.
Epichloorhydrine.
Aethyleenchloride.
Isobutylbromide
Tetrachloorkoolstof.
Aethylbromide.
Chloroform.
Aethylideenchloride.

Fig. 1.

V.

Acetyleentetrabromide: $C_2H_2Br_4$.

Temperatuur in ° C.	Maximale Drukking H in mM. kwikzilver van 0° C.	Maximale Drukking H in Dynes	Oppervlaktespanning χ in Erg. per cM².	Specifiek Gewicht $d_{4°}$	Molekulaire Oppervlakteenergie μ in Erg. per cM².
*—21°	1.698	2264.2	53.1	3.039	1246.1
* 0	1.624	2165.6	50.7	2.996	1201.2
30.4	1.510	2012.8	46.7	2.934	1122.0
47.6	1.445	1926.0	44.6	2.897	1080.5
59.6	1.398	1864.0	43.1	2.871	1050.5
87.2	1.296	1727.6	39.8	2.814	983.1
102.1	1.240	1653.2	38.0	2.780	946.3
117.8	1.178	1570.6	36.0	2.747	903.6
127.3	1.144	1525.1	34.9	2.736	878.4
154.1	1.042	1388.7	31.6	2.669	808.6
175.5	0.964	1285.4	29.1	2.620	753.8

Molekuulgewicht: **345.46**. Straal van de kapillaire buis: 0.04839 cM.; bij de met * gemerkte waarnemingen was deze: 0.04867 cM. Indompelingsdiepte: 0.1 mM.

Het bromide kookt konstant bij 132° en 20 mM. In ijs en keukenzout stolt het na onderkoeling tot —24° C. en smelt dan bij —3° C. Bij verhitting boven 190° C. wordt het ontleed.

Het soortelijk gewicht bij 50° C. was: 2.8920; bij 75° C.: 2.8390; bij 100° C.: 2.7852. Bij $t°$ C. in het algemeen: $d_{4°} = 2.9956 - 0.00204\,t - 0.00000064\,t^2$.

De temperatuurkoëfficient van μ is vrijwel konstant, en gemiddeld: **2.51** Erg. per graad.

VI.

Epichloorhydrine: $CH_2Cl.\overset{\diagup O \diagdown}{CH.CH_2}$.

Temperatuur in ° C.	Maximale Drukking H in mM. kwikzilver van 0° C.	Maximale Drukking H in Dynes	Oppervlaktespanning χ in Erg. per cM².	Specifiek Gewicht $d_{4°}$	Molekulaire Oppervlakteenergie μ in Erg. per cM².
*—21°	1.288	1717.7	41.0	1.228	731.2
* 0	1.196	1594.5	38.0	1.205	686.4
30.3	1.079	1438.3	34.0	1.170	626.3
46.5	1.014	1351.5	31.9	1.147	595.5
59.8	0.958	1277.1	30.1	1.131	567.1
86.2	0.865	1153.1	27.1	1.095	521.7
102.8	0.815	1087.0	25.5	1.071	498.2
117.5	0.772	1029.1	24.1	1.049	477.5

Molekuulgewicht: **92.50**. Straal van de kapillaire buis: 0.04839 cM.; bij de met * gemerkte waarnemingen was deze: 0.04867 cM. Indompelingsdiepte: 0.1 mM.

De stof kookt bij 117° en 758 mM. druk; ze wordt vast in een bad van alkohol en vast koolzuur, en smelt dan bij —48° C. Bij 't kookpunt is χ cirka 24.1 Erg. per cM².

Het specifiek gewicht bij 20° C. is: 1.1812; bij 50° C.: 1.1436; bij 75° C.: 1.1101. Bij $t°$ C.: $d_{4°} = 1{,}2046 - 0.00114\,t - 0.0000016\,t^2$.

De temperatuurkoëfficient van μ is in den beginne ongeveer: **2.04** Erg.; van af 86° C. echter daalt hij allengs tot **1.41** Erg. per graad.

VII.

Zwavelkoolstof: CS_2

Temperatuur in ° C.	Maximale Drukking H		Oppervlakte-spanning χ in Erg. per cM².	Specifiek Gewicht d_{4°	Molekulaire Oppervlakte-energie μ in Erg. per cM².
	in mM. kwik-zilver van 0 ° C.	in Dynes.			
—72°	1.931	2574.4	44.3	1.398	636.5
—21	1.602	2146.0	36.8	1.323	548.6
0	1.483	1977.1	33.9	1.292	513.4
21.5	1.354	1805.1	30.9	1.262	475.3
40.9	1.245	1659.8	28.3	1.232	442.3

Molekuulgewicht: **76.14.** Straal van de kapillaire buis: 0.03489 cM. Indompelingsdiepte: 0.1 mM.

De vloeistof werd meermalen gedistilleerd, daarna gedurende langen tijd met kwikzilver geschud, en vervolgens, na volkomen gedroogd te zijn, weer eenige malen in een stikstofstroom gefraktionneerd. Zij kookte konstant bij 46°.8 C.; het stolpunt (TIMMERMANS) ligt bij —111°.6 C. Bij het kookpunt heeft χ de waarde: 27.3 Erg. Het specifiek gewicht bij 0° C. was: 1.2921; bij 20° C.: 1.261; bij 46° C.: 1.226. In het algemeen bij t° C.: $d_{4^\circ} = 1.2921 - 0.00147\,t$.

De temperatuurkoëfficient van μ heeft de konstante waarde: **1.75** Erg. per graad.

VIII.

Methylalkohol: CH_3OH.

Temperatuur in ° C.	Maximale Drukking H		Oppervlakte-spanning χ in Erg. per cM².	Specifiek Gewicht d_{4°	Molekulaire Oppervlakte-energie μ in Erg. per cM².
	in mM. kwik-zilver van 0° C.	in Dynes			
—75°	1.246	1661.2	29.8	0.878	327.8
—20	1.043	1391.8	24.9	0.828	284.8
0	0.986	1314.6	23.5	0.810	272.8
20.8	0.924	1232.0	22.0	0.792	259.2
35.3	0.882	1177.0	21.0	0.778	250.4
50.1	0.841	1121.2	20.0	0.765	241.2
65	0.794	1058.6	18.8	0.752	229.3

Molekuulgewicht: **32.03.** Straal van de kapillaire buis: 0.03636 cM. Indompelingsdiepte: 0.1 mM.

De methylalkohol was door verhitten met kalk gedurende drie dagen, watervrij gemaakt, en vervolgens gefraktionneerd. Onder 752 mM. druk kookte hij bij 65°.5 tot 65°.8 C.; volgens TIMMERMANS ligt het stolpunt bij —97°.1 C. Bij het kookpunt had χ de waarde: 18.7 Erg. Het specifiek gewicht werd berekend uit de formule: $d_{4^\circ} = 0.8102 - 0.000905\,t - 0.000000085\,t^2$.

De temperatuurkoëfficient van μ is zeer klein: gemiddeld **0.67** Erg.

IX.

Mierenzuur: *HCOOH.*

Temperatuur in ° C.	Maximale Drukking H in mM. kwikzilver van 0° C.	Maximale Drukking H in Dynes	Oppervlaktespanning γ in Erg. per cM².	Specifiek Gewicht $d_{4°}$	Molekulaire Oppervlakte-energie, μ in Erg. per cM².
9°.2	1.596	2128.6	38.1	1.233	425.5
21.2	1.555	2073.7	37.2	1.218	418.8
35.3	1.510	2013.2	36.1	1.200	410.5
50.4	1.444	1925.1	34.5	1.181	396.5
64.8	1.386	1874.6	33.1	1.162	384.6
75.3	1.354	1787.6	32.0	1.149	374.6
90	1.263	1684.9	30.1	1.130	356.3
99.8	1.217	1622.5	29.0	1.117	346.0

Molekuulgewicht: **46.02.** Straal van de kapillaire buis: 0.03636 cM. Indompelingsdiepte: 0.1 mM.

Het zuur stolt beneden 0°, en smelt dan bij $+6°$ C. Het kookt onder 762 mM. druk bij 101° C ; bij deze temperatuur is γ: 28.8 Erg.
Het specifiek gewicht werd berekend uit de formule: $d_{4°} = 1.2441 - -0.001249\,t - 0.000000181\,t^2$.
De temperatuurkoëfficient van μ is tusschen 9° en 35°: **0.57** Erg.; tusschen 35° en 75°: **0.90** Erg ; tusschen 75° en 100°: gemiddeld **1.15** Erg.

X.

Monochloorazijnzuur: $CH_2Cl\,.\,COOH$.

Temperatuur in ° C.	Maximale Drukking H in mM. kwikzilver van 0° C.	Maximale Drukking H in Dynes	Oppervlaktespanning γ in Erg per cM².	Specifiek Gewicht $d_{4°}$	Molekulaire Oppervlakte-energie μ in Erg. per cM².
80°.2	1.072	1429.2	33.3	1.352	565.0
92	1.042	1389.8	32.4	1.339	553.3
118.5	0.970	1293.8	30.1	1.305	522.9
*136.2	0.932	1242.0	28.1	1.285	493.2
*149.4	0.883	1175.3	26.6	1.260	473.0
*176.3	0.784	1045.0	23.5	1.235	423.5

Molekuulgewicht: **94.49.** Straal van de kapillaire buis: 0.04792 cM.; bij de met * gemerkte waarnemingen was deze: 0.04670 cM. Indompelingsdiepte: 0.1 mM.

Onder 20 mM druk kookt het zuur konstant bij 101 C. Het smelt bij 62°.5 C.
Het soortelijk gewicht bij 75° was: 1.3576; bij 100° C.: 1.3261; bij 125° C.: 1.2933. Bij $t°$ C.: $d_{4°} = 1.3878 - 0.001182\,(t - 50) - 0.00000104\,(t - 50°)^2$.

De temperatuurkoëfficient van μ stijgt bij hoogere temperatuur regelmatig; tusschen 80° en 92° C.: **0.96**; tusschen 92° en 118° C.: **1.14**; tusschen 118° en 149 C.: **1.61**; tusschen 149° en 176° C.: **1.84** Erg. per graad.

Molekulaire Oppervlakte-Energie
u in Erg. per cM².

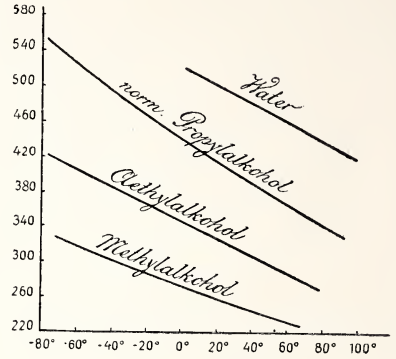


Fig. 2.

Molekulaire Oppervlakte-Energie
u in Erg. per cM².

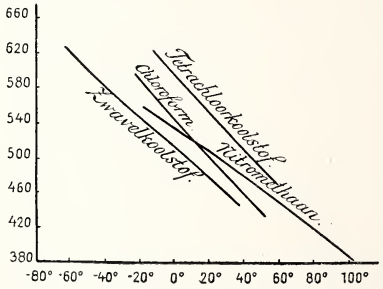


Fig. 3.

XI.

Dichloorazijnzuur: $CHCl_2 . COOH$.

Temperatuur in ° C.	Maximale Drukking H in mM. kwikzilver van 0° C.	Maximale Drukking H in Dynes	Oppervlaktespanning χ in Erg. per cM².	Specifiek Gewicht $d_{4°}$	Molekulaire Oppervlakteenergie $\varkappa$ in Erg. per cM².
0°	1.228	1637.2	38.1	1.592	796.5
25.7	1.143	1523.4	35.5	1.557	726.5
41	1.096	1460.6	34.0	1.535	691.8
55.9	1.052	1402.3	32.6	1.515	655.3
80.2	0.980	1306.4	30.3	1.488	605.3
92	0.945	1260.5	29.2	1.444	571.8
117	0.905	1206.2	27.9	1.431	539.8
*136.6	0.842	1122.1	25.1	1.405	481.4
*149.3	0.803	1070.7	24.0	1.387	456.0
*176.2	0.719	959.3	21.4	1.349	400.6

Molekuulgewicht: **128.95**. Straal van de kapillaire buis: 0.04792 cM.; bij de met * gemerkte waarnemingen was $r = 0.04670$ cM. Indompelingsdiepte: 0.1 mM.

Het zuur kookt onder 763 mM. druk bij 192°.5 C.; bij afkoeling wordt het vast, en smelt dan pas weer bij + 10° C. Het specifiek gewicht bij 12° C. is: 1.5759; bij 75° C.: 1.4891; bij 100° C.: 1.4547. Bij $t°$ in het algemeen: $d_{4°} = 1.5924 - 0.001378\,t$.

De temperatuurkoëfficient van $\varkappa$ slingert wat rondom eene middelwaarde van ongeveer: **2.30** Erg. per graad.

XII.

Trichloorazijnzuur: $CCl_3 . COOH$.

Temperatuur in ° C.	Maximale Drukking H in mM. kwikzilver van 0° C.	Maximale Drukking H in Dynes	Oppervlaktespanning χ in Erg. per cM².	Specifiek Gewicht $d_{4°}$	Molekulaire Oppervlakteenergie $\varkappa$ in Erg. per cM².
80°.2	0.902	1202.0	27.8	1.575	613.8
92	0.876	1168.6	27.0	1.556	601.0
117.5	0.814	1085.2	25.1	1.515	568.7
*136.5	0.784	1045.0	23.4	1.484	537.6
*149.2	0.746	994.6	22.2	1.465	514.4
*176.1	0.665	886.5	19.7	1.415	467.1
*196	0.607	809.2	17.8	1.378	429.6

Molekuulgewicht: **163.40**. Straal van de kapillaire buis: 0.04792 cM.; bij de met * gemerkte waarnemingen was deze: 0.04670 cM. Indompelingsdiepte: 0.1 mM.

Onder 765 mM. druk kookt het zuur bij 195.°5 C.; onder 21 mM. bij 107°. Het smelt bij 57°.5 C. Het soortelijk gewicht was bij 75° C.: 1.5829; bij 100° C.: 1.5451; bij 125° C.: 1.5082; bij $t°$ C. in 't algemeen: $d_{4°} = 1.6216 - 0.001566\,(t - 50°) - 0.00000072\,(t - 50°)^2$.

De temperatuurkoëfficient van $\varkappa$ stijgt eerst met de temperatuur: tusschen 80° en 92° C.: **1.09**; tusschen 92° en 117°: **1.27**; tusschen 117° en 136° C.: **1.63**; om vervolgens vrij konstant gelijk **1.82** Erg. per graad te worden.

Laevulinezuur: $CH_3 . CO . CH_2 . CH_2 . COOH$.

Temperatuur in ° C.	Maximale Drukking H in mM. kwikzilver van 0° C.	Maximale Drukking H in Dynes	Oppervlaktespanning γ in Erg. per cM².	Specifiek Gewicht $d_{4°}$	Molekulaire Oppervlakteenergie μ in Erg. per cM².
25.5°	1.304	1738.2	39.7	1.135	868.1
41.1	1.268	1691.0	38.6	1.123	850.1
60.1	1.220	1626.6	37.1	1.109	823.9
81.5	1.166	1554.5	35.5	1.093	796.0
95.1	1.130	1506.4	34.4	1.083	776.1
115	1.082	1442.1	32.9	1.068	749.2

Molekuulgewicht: **116.06.** Straal van de kapillaire buis: 0.04660 cM. Indompelingsdiepte: 0.1 mM.

Het zuur kookt onder atmosferendruk bij 153°.5 C. Boven 100° C. wordt het spoedig geel gekleurd en verkrijgt een eigenaardigen reuk; wegens de blijkbaar intredende ontleding werden de metingen verder gestaakt. Het zuur smelt bij 33° C. Bij 25° C. is de dichtheid: 1.1351; bij 50° C.: 1.1140; bij 75° C.: 1.0924; bij $t°$ in het algemeen: $d_{4°} = 1.1557 - 0.000814\,t - 0.000C004\,t^2$.

De temperatuurkoëfficient van μ is zeer klein: gemiddeld **1.33**; hij is vrijwel konstant.

Nitromethaan: CH_3NO_2.

Temperatuur in ° C.	Maximale Drukking H in mM. kwikzilver van 0° C.	Maximale Drukking H in Dynes	Oppervlaktespanning γ in Erg. per cM².	Specifiek Gewicht $d_{4°}$	Molekulaire Oppervlakteenergie μ in Erg. per cM².
*−21.5°	1.279	1705.4	40.6	1.199	557.6
* 0	1.202	1602.6	38.1	1.166	533.1
30.1	1.091	1454.8	34.3	1.123	492.1
46.3	1.026	1368.1	32.2	1.100	468.4
58.7	0.979	1306.0	30.8	1.086	451.9
86.2	0.868	1157.3	27.2	1.056	406.6
101.4	0.812	1082.9	25.4	1.040	383.6

Molekuulgewicht: **61.03.** Straal van de kapillaire buis: 0 04839 cM.; bij de met * gemerkte waarnemingen was deze: 0.04867 cM. Indompelingsdiepte: 0.1 mM.

Het nitromethaan kookt bij 102° C. en 760 mM. druk. Het wordt vast bij afkoeling beneden −24° C., en smelt dan bij −17° C.; volgens WALDEN is het stolpunt −26° C. Bij 't kookpunt is γ ca. 25.3 Erg. per cM.² Het specifiek gewicht bij 15° C. is: $d_{4°} = 1.1437$; bij 25°: 1.1297; bij 50° C.: 1.0970; in het algemeen bij $t°$: $d_{4°} = 1.1657 - 0.0015052\,t + 0.000002629\,t^2$.

De temperatuurkoëfficient van μ neemt met stijgende temperatuur toe: tusschen −21° en 0° is hij: **1.14**; tusschen 0° en 59°: **1.38**; tusschen 59° en 101°: gemiddeld: **1 58.**

XV.

Broomnitromethaan: $CH_2(NO_2)Br$.

Temperatuur in ° C.	Maximale Drukking H		Oppervlakte-spanning χ in Erg. per cM².
	in mM. kwikzilver van 0° C.	in Dynes	
—18.5°	1.512	2015.9	48.3
0	1.431	1907.2	45.7
25.7	1.337	1782.1	42.7
40.5	1.280	1707.0	40.9
55.5	1.227	1636.1	39.2
80	1.139	1519.2	36.4
92.2	1.105	1473.2	35.3
116	1.002	1335.6	32.0
*135.8	0.919	1224.8	28.6

Molekuulgewicht: **139.99.** Straal van de kapillaire buis: 0.04792 cM.; bij de met * gemerkte waarneming was $R = 0.04670$ cM.
Indompelingsdiepte: 0.1 mM.

De vloeistof kookt onder 765 mM. druk bij 152°.5 C.; in een bad van vast koolzuur en alkohol stolt ze spoedig tot eene harde kristalmassa, die bij —28° C. smelt.

XVI.

Capronitril: $C_5H_{11}CN$.

Temperatuur in ° C.	Maximale Drukking H		Oppervlakte-spanning χ in Erg. per cM².	Specifiek Gewicht $d_{4°}$	Molekulaire Oppervlakte-energie $\varkappa$ in Erg. per cM².
	in mM. kwikzilver van 0° C.	in Dynes			
*—22°	0.903	1204.1	28.7	0.854	673.6
* 0	0.854	1138.3	27.1	0.835	645.6
29.9	0.781	1041.5	24.6	0.810	598.1
47.9	0.735	979.5	23.1	0.793	569.6
59.7	0.704	938.2	22.1	0.782	550.0
86	0.635	847.3	19.9	0.757	506.1
101.8	0.592	789.4	18.5	0.740	477.7
117.5	0.555	739.8	17.3	0.723	453.7
127.4	0.530	706.7	16.5	0.713	436.8
151.8	0.465	619.9	14.4	0.684	391.9

Molekuulgewicht: **97.10.** Straal van de kapillaire buis: 0.04839 cM.; bij de met * gemerkte waarnemingen was deze: 0.04867 cM.
Indompelingsdiepte: 0.1 mM.

De zeer onaangenaam rickende vloeistof kookt konstant bij 157° C. onder 762 mM. druk. In vast koolzuur en alkohol wordt ze vast, en smelt dan bij —45° C.

Het specifiek gewicht is hij 24° C.: 0.8147; bij 50° C.: 0.7914; bij 75° C.: 0.7675. Bij t° C.: $d_{4°} = 0.8347 - 0.000806\,t - 0.0000012\,t^2$.

De temperatuurkoëfficient van $\varkappa$ is van 0° tot 127° C. gemiddeld: ongeveer **1.63** Erg. per graad, en boven 127° C. wat grooter: **1.84** Erg.

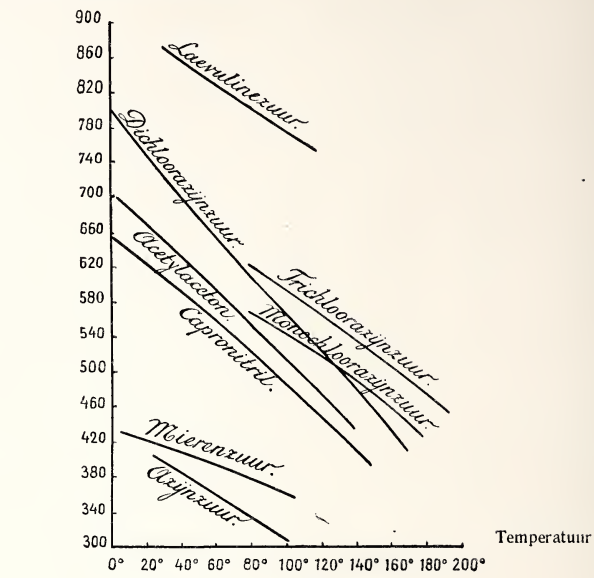


Fig. 4.

XVII.

Barnsteenzure Dimethylester: $CH_3O \,.\, CO \,.\, CH_2 \,.\, CH_2 \,.\, CO \,.\, OCH_3$.

Temperatuur in ° C.	Maximale Drukking H		Oppervlakte-spanning χ in Erg. per cM².	Specifiek Gewicht $d_{4°}$	Molekulaire Oppervlakte-energie μ in Erg. per cM².
	in mM. kwik-zilver van 0° C.	in Dynes			
25°.2	1.123	1497.2	34.1	1.115	879.6
40.4	1.085	1446.5	33.1	1.097	863.1
54	1.015	1353.2	30.9	1.082	813.2
75.9	0.932	1242.5	28.3	1.058	756.0
95	0.870	1160.6	26.4	1.032	717.0
116	0.806	1069.5	24.3	1.014	667.8
135	0.745	993.6	22.5	0.995	626.2
150	0.694	925.0	20.9	0.980	587.6
176.2	0.585	779.9	17.5	0.955	500.5

Molekuulgewicht: **146.08.**

Straal van de kapillaire buis: 0.04670 cM.
Indompelingsdiepte: 0.1 mM.

Onder 25 mM. druk kookte de vloeistof bij 103°.5 C.; het smeltpunt der gekristalliseerde stof is 18°.2 C. Het specifiek gewicht bij 25° C. is: 1.1149; bij 50° C.: 1.0865; bij 75° C.: 1.0589; bij $t°$: $d_{4°} = 1.1441 - 0.001184\,t + + 0.00000064\,t^2$.

Tot 150° toe is $\frac{\partial \mu}{\partial t}$ vrijwel konstant, en gemiddeld: **2.32** Erg. per graad; daarna stijgt de koëfficient snel, wel ten gevolge eener beginnende ontleding.

Broom-Isobarnsteenzure Diaethylester: $CH_3 . CBr(CO . OC_2H_5)_2$.

Temperatuur in ° C.	Maximale Drukking H in mM. kwikzilver van 0° C.	Maximale Drukking H in Dynes	Oppervlaktespanning χ in Erg. per cM².	Specifiek Gewicht $d_{4°}$	Molekulaire Oppervlakteenergie φ in Erg. per cM².
—21°	1.155	1539.8	35.0	1.377	1131.3
0	1.079	1439.0	32.7	1.350	1071.0
25.1	1.005	1340.5	30.4	1.318	1011.6
40.3	0.960	1280.5	29.0	1.300	974.0
52.8	0.918	1223.9	27.8	1.284	941.4
75.5	0.861	1147.7	26.0	1.257	893.0
95.4	0.809	1079.2	24.4	1.232	849.4
114	0.752	1002.6	22.6	1.211	795.8
134.1	0.698	930.6	20.9	1.189	745.0
152	0.652	869.4	19.5	1.169	703.0
176	0.581	775.1	17.3	1.144	632.7
197	0.499	665.3	14.7	1.121	544.9

Molekuulgewicht: **253.03**. Straal van de kapillaire buis: 0.04670 cM. Indompelingsdiepte: 0.1 mM.

Onder 13 mM. druk kookt de vloeistof bij 122° C. Zij wordt bij —79° tot eene dikvloeibare, troebele massa, doch kristalliseert niet. Boven 176° treedt eene langzame ontleding in, waardoor de kromme snel tot de t-as ombuigt. Het specifiek gewicht bij 25° C. is: 1.3183; bij 50° C.: 1.2875; bij 75° C.: 1.2575; bij $t°$ in 't algemeen: $d_{4°} = 1.3499 - 0.00128\,t + 0.00000064\,t^2$.

De temperatuurkoëfficient van μ is tot 176° toe vrijwel konstant, en gemiddeld: **2.54** Erg. per graad.

Acetylaceton: $CH_3 . CO . CH_2 . CO . CH_3$.

Temperatuur in ° C.	Maximale Drukking H in mM. kwikzilver van 0° C.	Maximale Drukking H in Dynes	Oppervlaktespanning χ in Erg. per cM².	Specifiek Gewicht $d_{4°}$	Molekulaire Oppervlakteenergie φ in Erg. per cM².
—21°	1.124	1498.9	34.2	1.020	727.5
0	1.041	1387.7	31.6	0.998	681.9
25.2	0.956	1274.5	29.2	0.972	641.4
40.5	0.912	1216.3	27.7	0.957	614.8
54.5	0.867	1156.3	26.3	0.943	589.5
76.1	0.805	1073.3	24.4	0.923	554.8
94.8	0.752	1002.6	22.7	0.906	522.6
115	0.687	916.5	20.7	0.889	482.5
135	0.623	830.6	18.7	0.873	441.2

Molekuulgewicht: **100.06**. Straal van de kapillaire buis: 0.04670 cM. Indompelingsdiepte: 0.1 mM.

Onder 755 mM. druk kookt de vloeistof bij 137°.5 C. In vast koolzuur en alkohol stolt ze tot eene fraai gekristalliseerde massa, die bij —30° C. smelt. Bij 25° is het specifiek gewicht: $d_{4°} = 0.9721$; bij 50°: 0.9475; bij 75° C.: 0.9241; bij $t°$: $d_{4°} = 0.9979 - 0.001056\,t + 0.00000096\,t^2$.

De φ-t-kromme heeft eene eigenaardige gedaante, welke wel met de verschuiving van het keto- $\rightleftarrows$ enol-evenwicht samenhangt: tusschen —21° en 0 is $\frac{\partial \varphi}{\partial t} = 2.71$ Erg., om eerst te *dalen* tot 1.60 tusschen 54° en 76°, en vervolgens allengs te *stijgen* tot 2.06 Erg.

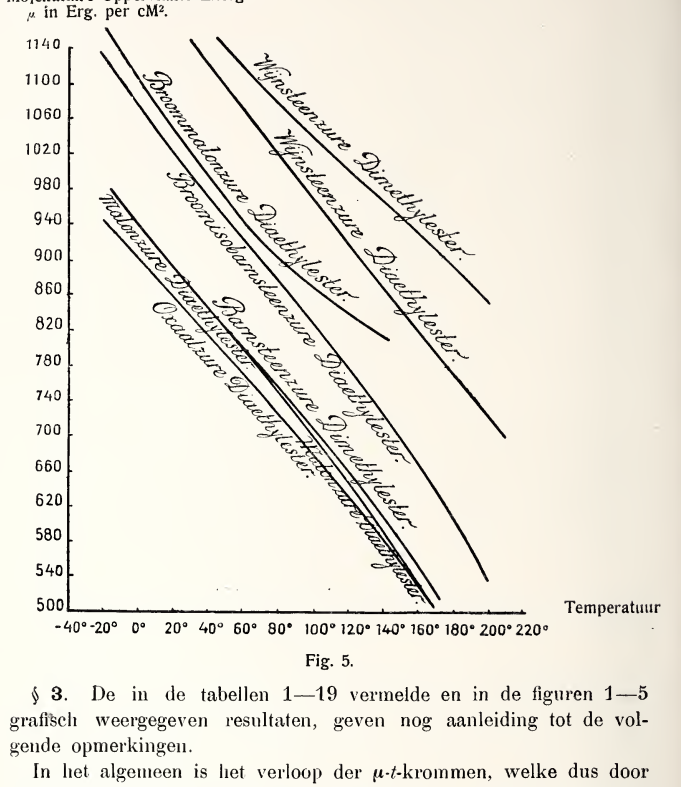


Fig. 5.

§ **3.** De in de tabellen 1—19 vermelde en in de figuren 1—5 grafisch weergegeven resultaten, geven nog aanleiding tot de volgende opmerkingen.

In het algemeen is het verloop der μ-t-krommen, welke dus door de grootte van den temperatuur-koëfficient van μ bepaald wordt, bij verbindingen van overeenkomstige konstitutie geheel analoog: zoo bij alle halogeenverbindingen der koolwaterstoffen (Fig. 1), bij de alkoholen en het water (Fig. 2), bij de neutrale esters der tweebasische zuren (Fig. 5).

In het geval van het *aethyleen-*, en het *aethylideenchloride* (fig. 1) blijkt de bij beide verbindingen verschillende plaatsing der twee *Cl*-atomen een aanzienlijk verschil in de waarden van μ bij overeenkomstige temperaturen mèt zich te brengen: zulke isomeren hebben dus blijkbaar *niet dezelfde* oppervlakte-energie, gelijk dat vroeger wel eens vermoed werd (Feustel l. c.). Met stijgend atoomgewicht

van het halogeen (*acetyleentetrachloride* resp. *-tetrabromide*) wordt de oppervlakte-energie μ grooter; ook substitutie van *H*-atomen door de negatieve *zuurstof*, heeft een vergrootenden invloed op de oorspronkelijke waarden van μ.

Bij de *alkoholen* (fig. 2) groeien de waarden van μ, alsmede die van den temperatuurkoëfficient van μ, regelmatig aan met de vergrooting van de alkyl-rest; het *water* zelf staat echter blijkbaar geheel apart.

Bij het *Azijnzuur*, het *Monochloor-* en *Trichloorazijnzuur*, neemt μ regelmatig toe met het halogeengehalte, terwijl $\frac{\partial \mu}{\partial t}$ in die gevallen geheel analoog is. Het *dichloor-azijnzuur* echter heeft een veel grooteren temperatuurkoëfficient, zoodat beneden 126° C. de waarden voor μ *grooter*, boven 126° C. daarentegen *kleiner* zijn dan voor het monochloorazijnzuur. Opmerkelijk is verder ook, dat de μ-*t*-lijn voor het *mierenzuur* gelegen is *boven* die voor het azijnzuur, terwijl ook de waarde van $\frac{\partial \mu}{\partial t}$ voor het mierenzuur opvallend *klein* is. Het afwijkend karakter van het mierenzuur komt ook hierin wel duidelijk tot uitdrukking.

De *malonzure diaethylester* en de *barnsteenzure dimethylester* (fig. 5) vertoonen over een vrij uitgestrekt temperatuurgebied, vrijwel dezelfde μ-waarden; terwijl eene vergelijking van de μ-*t*-lijnen voor den *barnsteenzuren dimethylester* met den *wijnsteenzuren dimethylester*, duidelijk den sterk vergrootenden invloed bij substitutie van twee *H*-atomen door de sterk negatieve hydroxylgroepen bewijst.

Deze vergrooting der molekulaire oppervlakte-energie μ door de invoering van *negatieve* elementen of radikalen in de molekulen, schijnt volgens de hier en in voorgaande publikatie's medegedeelde gegevens, een *algemeen* verschijnsel te zijn.

Wat de waarden van den temperatuurkoefficient $\frac{\partial \mu}{\partial t}$ zelve betreft, zoo blijkt het, dat deze bij de halogeenverbindingen der koolwaterstoffen in de gevallen van het *aethyljodide* en het *aethylideenchloride*, en evenzoo bij het *epichloorhydrine*, met de temperatuur niet in onaanzienlijke mate *veranderlijk* is (1,43 tot 1,88); daarentegen is hij bij de *symmetrisch*-gekonstitueerde verbindingen *aethyleenchloride*, en *acetyleentetrachloride*, en *-tetrabromide* als *konstant* te beschouwen, terwijl hij bovendien met stijgend halogeengehalte regelmatig grooter blijkt te worden:

Voor $C_2H_4Cl_2$: 2,16 Erg per graad.
Voor $C_2H_2Cl_4$: 2,36 Erg per graad.
Voor $C_2H_2Br_4$: 2,51 Erg per graad.

Bij de *alkoholen* en het *water* zijn de waarden van $\frac{\partial \mu}{\partial t}$ opvallend *klein*; ook hier is bij de alkoholen eenige regelmatige stijging met grooter molekuulgewicht waarneembaar:

Terwijl de koëfficient bij *Water*: 1,0 Erg per graad is,
is hij bij CH_3OH: 0,67 Erg per graad
bij C_2H_5OH: 0,94 Erg per graad
en bij C_3H_7OH: 1,10 Erg per graad en meer.

Op andere regelmatigheden van dezen aard zal nog te gelegener plaatse gewezen worden.

Groningen, Juni 1915.

Anorganisch Chemisch Laboratorium der Rijks-Universiteit.

Scheikunde. — De Heer F. M. Jaeger biedt, mede namens den Heer Jul. Kahn, eene mededeeling aan over: „*Onderzoekingen over de Temperatuur-Koëfficienten der Vrije molekuläre Oppervlakte-energie van Vloeistoffen, tusschen — 80° en 1650° C.*" **XI**. *De Oppervlaktespanning van een aantal homologe Triglyceriden der Vetzuren.*

§ **1**. In het volgende zijn de uitkomsten der metingen vermeld, welke verricht werden aan enkele neutrale vetzure esters der glycerine. De kennis van de oppervlakte-energie der enkelvoudige vetten en van haren temperatuurkoëfficient toch is van groote beteekenis voor de praktijk, daar zij verband houden met die der natuurlijke vetten, welke mengsels dezer enkelvoudige vetten zijn. Bovendien blijken de temperatuur-koëfficienten van μ bij enkele dezer lichamen zeer buitengewone waarden te vertoonen, welk feit ook uit theoretisch oogpunt alleszins belangwekkend kan heeten.

Tenslotte zijn nog enkele metingen van de specifieke oppervlakte-energie χ en haren temperatuurkoëfficient vermeld bij natuurboter en bij margarine; deze metingen werden verricht met het doel, om uit te maken, of wellicht langs dezen weg een ondubbelzinnig kriterium kon verkregen worden, om zuivere boter van met plantaardige vetten vervalschte boter te kunnen onderscheiden. Ofschoon de temperatuurkoëfficient van χ bij margarine blijkbaar verschilt van die van natuurlijke boter, zijn echter de afwijkingen toch te gering

gebleken, om hierop eene vertrouwbare methode te kunnen gronden voor de beoordeeling der bedoelde kwestie's.

§ **2**. De hier onderzochte elf verbindingen zijn:

Glycerine, Triformine, Triacetine, Tributyrine, Tricaproïne, Tricapryline, Tricaprine, Trilaurine, Tripalmitine, Tristearine, en *Trioleïne*.

De gebezigde boter en margarine waren beide van de beste soort; wanneer zij gesmolten werden, zetten zij een zwaarder wit bezinksel af, uit zouten en andere bestanddeelen, met water gemengd, bestaande. De metingen bij dergelijke inhomogene vloeistoffen kunnen uit den aard der zaak natuurlijk slechts oriënteerende waarde hebben; nochtans wijzen zij niet op een eenigszins sterk uitgesproken verschil van beide vetsoorten.

I.

Glycerine: $CH_2OH\,.\,CHOH\,.\,CH_2OH$.

Temperatuur in ° C.	Maximale Drukking H in mM. kwikzilver van 0° C.	Maximale Drukking H in Dynes	Oppervlaktespanning χ in Erg. per cM².	Specifiek Gewicht $d_{4°}$	Molekulaire Oppervlakte-energie φ in Erg. per cM².
0°	(ca. 3.1)	(ca. 4100)	(ca 88)	1.272	(ca. 1546)
13.5	(ca. 2.4)	(ca. 3200)	(ca. 69)	1.264	(ca. 1221)
26	2.297	3062.4	66.1	1.258	1156.5
35	2.182	2909.0	62.7	1.251	1101.0
50.2	2.085	2780.1	59.9	1.242	1057.0
65	2.023	2697.8	58.1	1.233	1030.2
74.5	2.010	2679.5	57.7	1.227	1026.5
90.8	1.975	2633.6	56.7	1.218	1013.5
104.1	1.941	2588.1	55.7	1.212	999.0
121	1.913	2551.4	54.9	1.200	991.2
130	1.886	2514.4	54.1	1.194	980.0
151	1.783	2378.1	51.1	1.182	931.9
171	1.708	2277.0	48.9	1.169	898.4
184.5	1.660	2213.0	47.5	1.162	876.2
202	1.585	2113.1	45.3	1.152	840.5

Molekuulgewicht: **92.06.**

Straal van de kapillaire buis: 0.04374 cM.
Indompelingsdiepte: 0.1 mM.

De watervrije verbinding smelt bij 19° C.; zij laat zich enorm onderkoelen, en wordt dan bij —179° tot een glas. Zij kookt bij 290° C., en onder 12 mM. druk bij 180° C. Het specifiek gewicht bij 20° C. is: $d_{4°} = 1.2604$; bij 50° C.: 1.2420; bij 100° C.: 1.1636. In 't algemeen bij $t°$: $d_{4°} = 1.2720 - 0.000576\,t - -0.00000064\,t^2$. De temperatuurkoëfficient van φ slingert onregelmatig; in het begin (tusschen 13° en 50°) is hij zeer groot: **6.1** tot **2.9** Erg.; later daalt hij tusschen 50° en 200° op: **1.8** tot **1.5** Erg. per graad. Ongetwijfeld hangen de onregelmatigheden samen met de zeer bezwaarlijke metingen aan deze, vooral bij lagere temperaturen uiterst viskeuze vloeistof.

II.

Triformine: $C_3H_5(O.COH)_3$.

Temperatnur in ° C.	Maximale Drukking H		Oppervlakte-spanning χ in Erg. per cM².	Specifiek Gewicht $d_{4°}$	Molekulaire Oppervlakte-energie μ in Erg. per cM².
	in mM. kwikzilver van 0° C.	in Dynes			
*−20°	(1.972)	(2629.1)	(56.0)	1.352	(1438.7)
* 0	1.752	2335.8	49.6	1.332	1287.0
* 13.5	1.705	2273.1	48.3	1.318	1262.1
26	1.629	2171.9	46.7	1.305	1228.4
35	1.598	2130.7	45.8	1.296	1210.3
50.3	1.536	2048.4	44.0	1.281	1171.8
64.7	1 488	1983.6	42.6	1.266	1143.5
75.2	1.452	1934.1	41.5	1.256	1119.8
91.2	1.385	1847.2	39.6	1.240	1077.8
105	1.347	1797.0	38.5	1.225	1056.4
121	1.279	1705.5	36.5	1.210	1009.7
130.4	1.257	1671.8	35.8	1.200	995.9
151	1.182	1575.8	33.7	1.179	948.5
170	1.096	1461.2	31.1	1.159	885.4
184.8	1.015	1353.2	28.8	1.144	827.1

Molekuulgewicht: **176.06.** Straal van de kapillaire buis: 0.04374 cM.; bij de met * gemerkte waarnemingen was deze: 0.04320 cM. Indompelingsdiepte: 0.1 mM.

Deze ester werd mij welwillend door Prof. VAN ROMBURGH (Proc. Kon. Ak. v. Wet. Amsterdam **9**, 109, (1907)) afgestaan. Bij 14 mM. druk ging hij bij 147° C. konstant over; in een bad van koolzuur en alkohol kristalliseert hij langzaam en smelt bij 18° C. Boven 140° begint eene langzaam voortschrijdende ontleding bemerkbaar te worden, onder afsplitsing van zure dampen; de kromme buigt dan ook om naar de temperatuur-as. Bij −20° C. was de ester te viskeus, om betrouwbare metingen te verkrijgen. Bij het kookpunt (266° C.) moet χ de waarde: ca. 16.5 Erg. bezitten.

Het soortelijk gewicht was bij 50° C.: 1.2812; bij 75° C.: 1.2560; bij 100° C.: 1.2305. Bij $t°$ C.: $d_{4°} = 1.3319 - 0\,001014\,t$.

De temperatuurkoëfficient van μ is tot 150° C. vrijwel konstant, en beweegt zich rondom eene middelwaarde van **2.20** Erg. per graad. Later stijgt hij, uit bovengenoemde gronden, tot ongeveer **3.6** Erg. per graad.

III.

Triacetine: $C_3H_5(O.CO.CH_3)_3$.

Temperatuur in ° C.	Maximale Drukking H		Oppervlakte-spanning χ in Erg. per cM².	Specifiek Gewicht $d_{4°}$	Molekulaire Oppervlakte-energie μ in Erg. per cM².
	in mM. kwik-zilver van 0° C.	in Dynes			
−19°	1.580	2106.7	37.8	1.212	1204.9
0	1.543	2057.2	36.9	1.187	1192.6
21	1.488	1983.8	35.6	1.161	1167.8
35.2	1.456	1941.7	34.8	1.144	1152.8
50.2	1.419	1892.1	33.9	1.127	1134.2
65	1.382	1842.7	33.0	1.110	1115.3
75.2	1.349	1798.9	32.2	1.100	1092.4
90.2	1.300	1732.6	31.0	1.085	1063.8
99.8	1.262	1683.1	30.1	1.075	1039.3
115	1.200	1600.7	28.6	1.060	996.8
125	1.160	1546.5	27.6	1.051	967.4
139.8	1.089	1452.1	25.9	1.040	914.2
155	1.027	1369.6	24.4	1.028	868.0
169.2	0.977	1303.6	23.2	1.016	831.8
185.2	0.916	1221.1	21.7	1.007	782.6
200.3	0.862	1149.6	20.4	0.997	740.6

Molekuulgewicht: **218.1.**

Straal van de kapillaire buis: 0.03636 cM.
Indompelingsdiepte: 0.1 mM.

Bij −78° is de vloeistof glasachtig, bij −20° nog zeer viskeus. Onder een druk van 40 mM. ligt het kookpunt bij 172°.5 C.; onder atmosferendruk bij 260° C. Het specifiek gewicht bij 25° C. is: 1.1562; bij 50° C.: 1.1271; bij 75° C.: 1.1001; bij 100 C.: 1.0752. Bij $t°$ C.: $d_{4°} = 1.1874 - 0.00129\,t + 0\,0000017\,t^2$. De temperatuurkoëfficient van μ groeit geleidelijk aan met stijgende temperatuur: tusschen −19° en 0° C. is hij **0.64** Erg.; tusschen 0° en 21° C.: **0.92** Erg.; tusschen 21° en 35° C.: **1.05** Erg.; tusschen 35° en 65° C.: **1.26** Erg.; tusschen 65° en 100° C.: **2.20** Erg.; tusschen 100° en 170° C.: **2.89** Erg.; en bijna **3.0** Erg. tusschen 170° en 200° C.

IV.

Tributyrine: $C_3H_5(O.CO.C_3H_7)_3$.

Temperatuur in ° C.	Maximale Drukking H in mM. kwikzilver van 0° C.	Maximale Drukking H in Dynes	Oppervlaktespanning χ in Erg. per cM².	Specifiek Gewicht $d_{4°}$	Molekulaire Oppervlakteenergie μ in Erg. per cM².
−20.5°	1.381	1841.1	33.0	1.080	1411.8
0	1.333	1776.7	31.8	1.060	1377.5
20.9	1.283	1710.7	30.6	1.040	1342.4
35.1	1.246	1661.2	29.7	1.024	1316.5
50.3	1.213	1617.2	28.9	1.011	1292.0
64.8	1.173	1561.7	27.9	1.005	1252.2
75.3	1.142	1523.7	27.2	0.998	1226.5
90.2	1.101	1467.8	26.2	0.979	1196.6
99.8	1.074	1431.8	25.5	0.966	1177.3
115.2	1.031	1375.2	24.5	0.954	1138.5
125.3	1.001	1333.3	23.7	0.948	1106.0
140	0.943	1259.1	22.4	0.939	1052.0
156	0.899	1199.2	21.3	0.924	1011.1
170.8	0.854	1138.5	20.2	0.911	968.0
184.5	0.817	1089.1	19.4	0.900	937.2
200.8	0.776	1034.0	18.3	0.890	890.7

Molekuulgewicht: **302.2**.

Straal van de kapillaire buis: 0.03636 cM.
Indompelingsdiepte: 0.1 mM.

Onder atmosferendruk kookt de stof bij 286° C. Het soortelijk gewicht bij 50° C. is: 1.0110; bij 75° C.: 0.9982; bij 100° C.: 0.9664. Bij t° C.: $d_{4°} = 1.0596 - 0.00101\,t + 0.0000008\,t^2$.

De temperatuurkoëfficient van μ stijgt eerst allengs van **1.70** Erg. tusschen −20° en 50° C., en **2.42** Erg. tusschen 50° en 115° C., tot **3.44** Erg. tusschen 115° en 140°. Daarna daalt hij weer tot cirka **2.63** Erg. tusschen 140° en 201° C.

V.

Tricaproïne: $C_3H_5(O.CO.C_5H_{11})_3$.

Temperatuur in ° C.	Maximale Drukking H in mM. kwikzilver van 0° C.	Maximale Drukking H in Dynes	Oppervlaktespanning γ in Erg. per cM².	Specifiek Gewicht $d_{4°}$	Molekulaire Oppervlakteenergie μ in Erg. per cM².
−20°	1.395	1859.2	33.4	1.028	1739.3
0	1.316	1754.8	31.5	1.011	1658.4
21	1.250	1666.6	29.9	0.993	1593.4
35.3	1.213	1617.2	29.0	0.982	1557.0
50.1	1.180	1573.2	28.2	0.970	1526.4
64.8	1.147	1529.2	27.4	0.958	1495.5
75.7	1.123	1496.3	26.8	0.949	1472.0
90	1.085	1446.7	25.9	0.938	1433.7
99.8	1.061	1414.5	25.3	0.931	1407.4
115.3	1.034	1376.5	24.6	0.919	1380.1
125	1.004	1338.5	23.9	0.905	1354.9
141	0.972	1295.9	23.0	0.900	1308.7
155.8	0.932	1243.1	22.2	0.890	1272.6
169.5	0.897	1190.6	21.3	0.880	1230.3
185	0.862	1149.7	20.5	0.871	1192.2
200	0.825	1100.1	19.6	0.860	1149.6

Molekuulgewicht: **386.3.**

Straal van de kapillaire buis: 0.03636 cM.
Indompelingsdiepte: 0.1 mM.

In een bad van koolzuur en alkohol wordt de vloeistof zeer viskeus, en wordt daarna bij −60° langzaam vast. Bij 50° C. was het soortelijk gewicht: 0.9699; bij 75° C.: 0.9501; bij 100° C.: 0.9309. Bij $t°$ C.: $d_{4°} = 1.0113 - 0.000852\,t + 0.00000048\,t^2$.

De waarden van $\frac{\partial \mu}{\partial t}$ nemen vanaf −20° C. met stijgende temperatuur eerst geleidelijk af van **4.04** Erg. per graad bij −20° tot cirka **2.54** Erg. bij 35° C. Daarna blijven zij vrij konstant, en slingeren wat rondom eene middelwaarde van **2.49** Erg. per graad.

VI.

Tricapryline: $C_3H_5(O\,.\,CO\,.\,C_7H_{15})_3$.

Temperatuur in ° C.	Maximale Drukking H		Oppervlakte-spanning χ in Erg. per cM².	Specifiek Gewicht $d_{4°}$	Molekulaire Oppervlakte-energie μ in Erg. per cM².
	in mM. kwik-zilver van 0° C.	in Dynes			
0°	1.258	1677.7	30.1	0.967	1861.8
21	1.218	1623.8	29.1	0.950	1821.3
35.1	1.194	1588.2	28.4	0.939	1791.4
50.3	1.156	1541.2	27.6	0.927	1756.0
65.3	1.126	1501.6	26.9	0.915	1726.3
75.7	1.106	1474.2	26.4	0.908	1702.9
90.3	1.073	1430.1	25.6	0.897	1664.8
99.8	1.052	1402.7	25.1	0.890	1640.8
115.5	1.015	1353.2	24.2	0.879	1595.2
125.2	0.994	1325.7	23.7	0.871	1571.7
140.2	0.961	1281.6	22.9	0.861	1530.5
154.8	0.924	1231.9	22.0	0.852	1480.6
170.5	0.902	1202.5	21.5	0.842	1458.4
185.8	0.863	1151.8	20.5	0.831	1402.8
200.2	0.826	1103.8	19.7	0.822	1357.9

Molekuulgewicht: **470.4**.

Straal van de kapillaire buis: 0.03636 cM.
Indompelingsdiepte: 0.1 mM.

De stof stolt bij $-22°$ C. langzaam tot eene kristalmassa, die dan bij $+9°$ C. smelt.

Het soortelijk gewicht bij 50° C. is: 0.9273; bij 75° C.: 0.9082; bij 100° C.: 0.8897. Bij $t°$ C.: $d_{4°} = 0.9673 - 0.000824\,t + 0.00000048\,t^2$.

De temperatuurkoëfficient van μ is tusschen 0° en 76° gemiddeld: **2.12** Erg.; tusschen 76° en 155 C. ongeveer: **2.65** Erg.; en tusschen 155° en 200° C.: ongeveer **2.9** Erg. per graad.

VII.

Tricaprine: $C_3H_5(O.CO.C_9H_{19})_3$.

Temperatuur in ° C.	Maximale Drukking H in mM. kwikzilver van 0° C.	Maximale Drukking H in Dynes	Oppervlaktespanning χ in Erg. per cM².	Specifiek Gewicht $d_{4°}$	Molekulaire Oppervlakteenergie μ in Erg per cM².
35.4°	0.956	1275.7	27.6	0.923	1965.0
50.2	0.940	1253.2	27.1	0.912	1944.9
65.3	0.915	1220.9	26.4	0.902	1908.6
74.6	0.902	1202.5	26.0	0.895	1889.5
90.5	0.867	1156.8	25.0	0.884	1831.9
104.1	0.834	1113.9	24.1	0.875	1778.0
121	0.803	1068.1	23.0	0.863	1712.6
130.3	0.779	1037.8	22.4	0.856	1677.0
151	0.740	985.1	21.3	0.842	1612.1
172	0.708	950.1	20.2	0.827	1547.4
184.9	0.681	913.8	19.5	0.818	1504.7
201.2	0.655	873.2	18.8	0.807	1463.9

Molekuulgewicht: **554.49.**

Straal van de kapillaire buis: 0.04374 cM.
Indompelingsdiepte: 0.1 mM.

De stof smelt bij 31°.1 C. Het soortelijk gewicht bij 50° C. is: 0.9126; bij 75° C.: 0.8950; bij 100° C.: 0.8777. Bij $t°$ C.: $d_{4°} = 0.9475 - 0.000698\ t$.

De temperatuurkoëfficient van μ is gemiddeld ongeveer: **3,09** Erg per graad.

VIII.

Trilaurine: $C_3H_5(O.CO.C_{11}H_{23})_3$.

Temperatuur in ° G.	Maximale Drukking H in mM. kwikzilver van 0° C.	Maximale Drukking H in Dynes	Oppervlaktespanning χ in Erg. per cM².	Specifiek Gewicht $d_{4°}$	Molekulaire Oppervlakteenergie μ in Erg. per cM².
64.7°	1.209	1611.7	29.2	0.891	2338.5
75.1	1.180	1573.2	28.5	0.885	2293.1
90	1.147	1529.1	27.7	0 876	2343.7
99.8	1.122	1496.2	27.1	0.870	2205.1
114.8	1.093	1456.1	26.4	0.861	2161.5
126	1.064	1419.2	25.7	0.853	2118.9
139	1.040	1386.2	25.1	0.846	2080.9
156	0.997	1331.4	24.1	0.828	2026.8
170	0.978	1303.9	23.6	0.824	1991.1
185	0.949	1261.8	22.8	0.815	1937.8
200	0.916	1221.1	22.1	0.804	1895.4

Molekuulgewicht: **638.59.**

Straal van de kapillaire buis: 0.03636 cM.
Indompelingsdiepte: 0.1 mM.

De ester smelt bij 46°.5 C. Het specifiek gewicht is bij 75° G.: 0.8842 bij 100° C.: 0.8676; bij 125° C.: 0.8507. In het algemeen bij $t°$ C.: $d_{4°} = 0.9005 - 0.000606\ (t-50°) - 0.00000024\ (t-50°)^2$.

De temperatuurkoëfficient van μ slingert wat rondom eene gemiddelde waarde van **3.33** Erg per graad.

IX.

Tripalmitine: $C_3H_5(O.CO.C_{15}H_{31})_3$.

Temperatuur in ° C.	Maximale Drukking H		Oppervlakte-spanning χ in Erg. per cM².	Specifiek Gewicht $d_{4°}$	Moleculaire Oppervlakte-energie μ in Erg. per cM².
	in mM. kwik-zilver van 0° C.	in Dynes			
64.3°	1.287	1715.7	30.4	0.877	2863.4
75.3	1.257	1675.8	29.7	0.870	2812.5
90	1.206	1610.4	28.5	0.862	2715.5
99.8	1.182	1575.8	27.8	0.854	2665.3
115	1.139	1518.2	26.8	0.845	2587.7
125.5	1.124	1496.2	26.4	0.834	2571.4
140.2	1.077	1435.6	25.6	0.828	2505.6
154.8	1.060	1413.7	24.9	0.816	2460.9
170	1.031	1375.2	24.2	0.805	2413.4
184.8	1.000	1333.2	23.4	0.794	2355.2
200	0.963	1288.1	22.6	0.781	2299.8

Molekuulgewicht **801.74**. Straal van kapillaire buis: 0.03636 cM. Indompelingsdiepte: 0.1 mM.

De verbinding smelt bij 65°.1 C.; een metastabiele vorm van den ester bij 46° C.

Het specifiek gewicht was bij 75° C.: 0.8702; bij 100° C.: 0.8544; bij 125° C.: 0.8377. In het algemeen bij $t°$ C.: $d_{4°} = 0.8851 - 0.000578\,(t - 50°) - 0.00000079\,(t - 50°)^2$.

De temperatuurkoëfficient van μ is tot 90° C. ongeveer **5.55** Erg.; vervolgens daalt hij allengs van **5.1** tot **3.41** Erg. per graad.

X.

Tristearine: $C_3H_5(O.CO.C_{17}H_{35})_3$.

Temperatuur in ° C.	Maximale Drukking H		Oppervlakte-spanning χ in Erg. per cM².	Specifiek Gewicht $d_{4°}$	Molekulaire Oppervlakte-energie μ in Erg. per cM².
	in mM. kwik-zilver van 0° C.	in Dynes			
121°	0.908	1210.5	26.0	0.840	2704.0
130	0.886	1181.2	25.3	0.834	2643.8
151	0.822	1095.9	23.5	0.820	2483.6
169	0.784	1045.2	22.3	0.807	2382.0
185	0.741	987.9	21.1	0.794	2278.3
201.2	0.725	966.6	19.8	0.782	2159.8

Molekuulgewicht: **890.88** Straal van de kapillaire buis: 0.04374 cM. Indompelingsdiepte: 0.1 mM.

De ester smelt bij 71°.6 C.; de metastabiele vorm bij 55° C. Van 75° tot 120° was χ weinig veranderlijk met de temperatuur: van 26.9 Erg. bij 74°.6 tot 26.5 Erg. bij 120° C.; daarna gaat de kromme zeer regelmatig naar beneden. Zij is van 120° af in de figuur geteekend.

Het specifiek gewicht was bij 75° C.: 0.8704; bij 100° C.: 0.8542; bij 125° C.: 0.8373. Bij $t°$ C.: $d_{4°} = 0.8859 - 0.000606\,(t - 50°) - 0.00000056\,(t - 50°)^2$.

De temperatuurkoëfficient van μ slingert om eene middelwaarde van **6.75** Erg. per graad.

XI.

Trioleïne: $C_3H_5(O.CO.C_{17}H_{33})_3$.

Temperatuur in ° C.	Maximale Drukking H in mM. kwikzilver van 0° C.	Maximale Drukking H in Dynes	Oppervlaktespanning χ in Erg. per cM².	Specifiek Gewicht $d_{4°}$	Molekulaire Oppervlakte-energie ν in Erg. per cM².
—17°	1.656	2207.8	40.1	0.951	3822
0	1.535	2046.2	37.2	0.937	3580
21	1.436	1914.2	34.8	0.920	3391
35.3	1.375	1833.1	33.3	0.909	3271
50.1	1.335	1780.9	32.4	0.899	3206
65	1.304	1738.2	31.6	0.888	3153
75.8	1.273	1696.0	30.8	0.881	3089
90	1.233	1643.6	29.9	0.872	3019
99.8	1.209	1611.8	29.3	0.866	2972
114.8	1.180	1573.2	28.6	0.857	2922
125.2	1.159	1545.7	28.1	0.850	2886
141	1.131	1507.1	27.4	0.842	2832
154.8	1.106	1474.2	26.8	0.834	2788
170	1.081	1441.2	26.2	0.829	2736
185	1.056	1408.1	25.6	0.821	2691
200.6	1.031	1375.1	25.0	0.813	2645

Molekuulgewicht: **884.82**

Straal van de kapillaire buis: 0.03636 cM.
Indompelingsdiepte: 0.1 m.M.

De vloeistof wordt bij — 17° C. zeer viskeus, en begint dan langzaam te kristalliseeren.

Het specifiek gewicht was bij 50° C.; 0.8992; bij 75° C.; 0.8822; bij 100° C.: 0.8665. Bij $t°$ C.: $d_{4°} = 0.9371 - 0.00081\,t + 0.00000104\,t^2$.

De temperatuurkoëfficient van ν daalt geleidelijk met stijgende temperatuur en wel zeer sterk: van ongeveer **14** tot **8.4** Erg. tusschen — 17° en 21° C., tot **4.7** Erg. tusschen 21° en 90° C., en tot **3.25** Erg. tusschen 90° en 200° C.

XII.

Boter.

Temperatuur in ° C.	Maximale Drukking H in mM. kwikzilver	Maximale Drukking H in Dynes	Oppervlaktespanning χ in Erg per cM².
40.2°	0.994	1325.2	30.5
54.1	0.953	1270.5	29.3
76.2	0.908	1210.5	27.9
94.8	0.879	1168.4	26.9
116.5	0.843	1123.9	25.8

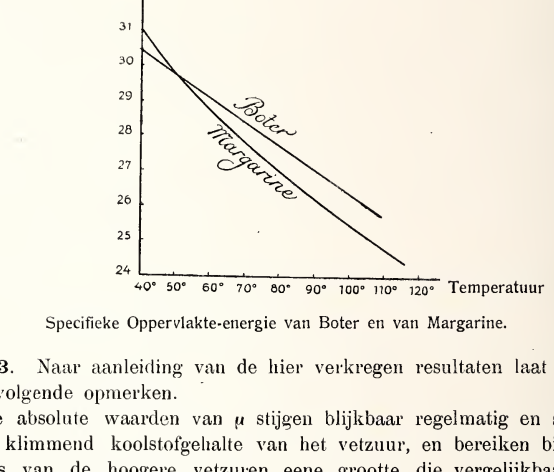
Straal van de kapillaire buis: 0.04667 cM.
Indompelingsdiepte: 0.1 mM.

XIII.

Margarine.

Temperatuur in ° C.	Maximale Drukking H		Oppervlaktespanning χ in Erg. per cM²
	in mM. kwikzilver	in Dynes	
40.2	1.009	1345.6	31.0
54.1	0.952	1268.4	29.3
76.2	0.886	1181.2	27.2
94.8	0.829	1105.6	25.8
116.5	0.795	1060.1	24.4

Straal van de kapillaire buis: 0.04667 cM.
Indompelingsdiepte: 0.1 mM.



Specifieke Oppervlakte-energie van Boter en van Margarine.

§ 3. Naar aanleiding van de hier verkregen resultaten laat zich het volgende opmerken.

De absolute waarden van μ stijgen blijkbaar regelmatig en sterk met klimmend koolstofgehalte van het vetzuur, en bereiken bij de esters van de hoogere vetzuren eene grootte, die vergelijkbaar is met die, welke bij gesmolten anorganische zouten wordt waargenomen; een feit, dat zeer zeker mede verband houdt met de sterke vergrooting van het molekuulgewicht dezer vetten.

De temperatuurkoëfficienten van μ worden, met uitzondering van den eersten term der reeks, met stijgend koolstofgehalte van het

zuur tevens regelmatig grooter en grooter, gelijk het volgende overzicht kan leeren:

Triformine:	2,20—3,6
Triacetine:	1,05—1,26—2,20—2,89—3,0
Tributyrine:	1,70—2,42—2,6
Tricaproïne:	2,49
Tricapryline:	2,12—2,65—2,90
Tricaprine:	3,09
Trilanoine:	3,33
Tripalmitine:	5,55—5,1—3,41
Tristearine:	6,75
Trioleïne:	8,4—4,7—3,25

Op te merken is hierbij, dat bij het trioleïne de μ-t-kromme *boven* die van het tristearine is gelegen, wat bewijst, dat bij gelijk koolstofgehalte, de waarden van μ voor het derivaat van het *on*verzadigde zuur grooter zijn dan voor dat van het verzadigde zuur met evenveel *C*-atomen.

Verder moet er de aandacht op gevestigd worden, dat voor de eerste vijf termen der reeks $\frac{\partial \mu}{\partial t}$ met stijgende temperatuur grooter wordt; voor tricaprine, trilaurine en tristearine echter vrijwel konstant blijft, en voor het tripalmitine, evenals voor de glycerine zelve, [1]) met stijgende temperatuur afneemt.

Alle deze veranderingen blijken derhalve streng regelmatig op te treden. Het is niet wel mogelijk, om eene plausibele verklaring te geven voor de enorm groote waarden van den temperatuurkoëfficient van μ bij de hoogere termen der reeks.

Wat het onderzoek van de boter en de margarine aangaat, zoo is voor de hier onderzochte botersoort $\frac{\partial \chi}{\partial t}$ ongeveer: 0,055 Erg., en voor de margarine ongeveer: 0.087 Erg. De absolute waarden van χ loopen bij beide echter weinig uiteen; bij ongeveer 50° C. hebben beide gesmolten produkten eene zelfde specifieke oppervlakte-energie van 29,8 Erg.

Anorganisch-Chemisch Laboratorium der Rijks-Universiteit.

Groningen, Juni 1915.

---

[1]) Voor *glycerine* varieert $\frac{\partial \mu}{\partial t}$ tusschen 1,8 en 1,5 Erg per cM².

Scheikunde. — De Heer F. M. JAEGER biedt, mede namens den Heer JUL. KAHN, eene mededeeling aan over: „*Onderzoekingen over de Temperatuur-Coëfficienten der Vrije Molekulaire Oppervlakte-Energie van Vloeistoffen tusschen* —80° *tot* 1650° *C.*" **XII**. *Metingen aan de Optisch Anisotrope en Isotrope Vloeistof-fasen van enkele Azoxy-Verbindingen en van het Anisaldazine.*

§ **1**. Wij hebben, met het doel de beteekenis van den temperatuurkoëfficient der vrije molekulaire oppervlakte-energie μ van vloeistoffen voor de beoordeeling van den associatie-graad dier vloeistoffen nader te belichten, onze metingen thans óók uitgestrekt tot enkele dier stoffen, welke meerdere vloeistof-fasen kunnen vertoonen, waarvan alle, op de laatste na, optisch-anisotroop zijn.

Het is wel niet meer aan eenigen twijfel onderhevig, dat men in deze dubbelbrekende vloeistoffen inderdaad *homogene* vloeibare fasen van zeer eigenaardigen molekulairen bouw te zien heeft, terwijl het onderling verband dezer anisotrope vloeistoffen tot de isotrope smelt eenerzijds, en tot de vaste stof anderzijds, geheel analoog is aan dat, hetwelk in de gewone gevallen van polymorfie is waargenomen.

De achtereenvolgende anisotrope vloeistoffasen, welke bij sommige dezer stoffen kunnen optreden, en welke in het geval van *enantiotrope* omzettingen ieder binnen een scherp begrensd temperatuurgebied bestaanbaar zijn, onderscheiden zich volgens de thans wel meest gangbare zienswijze, door de beweging der molekulen in boven elke hoogere omzettingstemperatuur steeds minder komplex wordende „zwermen". De molekulen moeten bovendien blijkbaar eene atoomkonfiguratie bezitten, die bij hen in ééne richting der ruimte veel aanzienlijker uitbreiding en lengteafmetingen veroorzaakt dan in de twee andere, loodrecht daaropstaande richtingen.

In den zin dezer opvatting is het dan ook hoogst waarschijnlijk, dat de *isotrope* smelt, welke steeds bij de *hoogste* der omzettingstemperaturen pleegt op te treden, véél minder komplex gebouwd zal zijn, dan de daaraan voorafgaande anisotrope vloeistoffen; eene opvatting, die met onze gewone inzichten omtrent het voortschrijden van eene plaatsgrijpende dissociatie bij hoogere temperaturen, zeer wel vereenigbaar is.

Ware de thans als juist beschouwde zienswijze gerechtvaardigd, volgens welke eene kleinere waarde van $\frac{\partial \mu}{\partial t}$ dan de door EÖTVÖS gestelde normaalwaarde van 2,2 Erg op een associatie-toestand, eene

grootere waarde dan die 2,2 Erg per graad, daarentegen op een dissociatie-toestand der vloeistof zou wijzen, — dan ware het dus te verwachten, dat de gemiddelde waarde van den koëfficient $\frac{\partial \mu}{\partial t}$ bij temperaturen *beneden* de omzettingstemperatuur der anisotrope vloeistof, *kleiner* zou blijken te zijn, dan die van de isotrope vloeistof *boven* die omzettingstemperatuur. Om deze gevolgtrekking aan de proefneming te toetsen, werden de in het volgende beschreven metingen verricht.

§ **2**. De hier onderzochte verbindingen zijn vooreerst de met de grootste zorg gezuiverde, reeds meermalen bestudeerde stoffen:

para-Azoxy-Anisol: $CH_3O.C_6H_4.N_2O.C_6H_4.OCH_3$;

$t_1 = 114°$C. en $t_2 = 138°$ C.

para-Azoxy-Phenetol: $C_2H_5O.C_6H_4.N_2O.C_6H_4.OC_2H_5$;

$t_1 = 138°$ C en $t_2 = 168°$ C.

en

para-Anisaldazine: $CH_3O.C_6H_4.CH{:}N.N{:}CH.C_6H_4.OCH_3$;

$t_1 = 169°$ C en $t_2 = 180°$ C.

De laatste verbinding werd uit anisaldehyde en hydrazine-sulfaat bereid, en door herhaald omkristalliseeren uit kokende benzol gezuiverd.

Voorts werd gekozen de *para-Azoxybenzoëzure Aethylester*: $C_2H_5O.CO.C_6H_4.N_2O.C_6H_4.CO.OC_2H_5$ welke door omkristalliseeren uit een mengsel van chloroform en benzol gezuiverd werd. De fraai gekristalliseerde stof vertoont twee omzettingstemperaturen: $t_1 = 114°$ en $t_2 = 121°$ C.

Eindelijk werd, mede voor een ander doel, nog bereid de *para-Aethoxybenzalamino-α-Methylkaneelzure Aethylester*: $C_2H_5O.C_6H_4.CH{:}N.C_6H_4.CH{:}C(CH_3).CO.OC_2H_5$; in afwijking van de opgegeven temperaturen, werd gevonden: $t_1 = 95°$ en $t_2 = 117°,8$ C.

De zuiverheid van de drie eerstgenoemde stoffen is wel boven allen twijfel verheven; voor de twee laatste is de zekerheid daarvan wat kleiner, maar toch is het wel waarschijnlijk, dat de eventueele onzuiverheden slechts van weinig beteekenis kunnen zijn. Daar echter het gedrag der beide laatste stoffen aanzienlijk van dat der drie eerste verschilt, zijn hunne μ-t-krommen in eene afzonderlijke figuur bijeengeplaatst.

I.

para-Azoxy-Anisol: $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot N_2O \cdot C_6H_4 \cdot OCH_3$.

Temperatuur in ° C.	Maximale Drukking H		Oppervlakte-spanning χ in Erg. per cM².	Specifiek Gewicht $d_{4°}$	Molekulaire Oppervlakte-energie μ in Erg. per cM².
	in mM. kwik-zilver van 0° C.	in Dynes			
115°	1.136	1515.2	40.1	1.171	1463.3
120	1.104	1472.3	39.0	1.166	1427.3
126	1.067	1422.8	37.7	1.159	1385.2
129.5	1.034	1378.5	36.4	1.156	1339.8
133.5	1.072	1429.1	37.8	1.152	1394.6
138.1	1.077	1435.8	37.9	1.142	1406.4
144.5	1.056	1407.7	37.2	1.136	1385.2
155.2	1.025	1366.0	36.0	1.126	1348.5
160.5	1.003	1338.8	35.5	1.124	1331.3
174.5	0.977	1302.0	34.2	1.112	1292.0
190	0.940	1253.2	33.0	1.100	1255.5
211	0.897	1195.7	31.4	1.080	1209.4

Molekuulgewicht: **258.14**.

Straal van de kapillaire buis: 0.05425 cM.
Indompelingsdiepte: 0.1 mM.

De verbinding werd door meermalen omkristalliseeren gereinigd. Bij 114° C. gaat de vaste stof in eene oranjekleurige, dubbelbrekende vloeistof over, die bij 133°.5 bijna helder, bij 138° geheel helder is geworden.

De temperatuurkoëfficient van μ is bij de anisotrope vloeistof merkwaardig groot: tusschen 115° en 126° C. ongeveer **7.1** Erg. per graad, tusschen 126° en 133° C. zelfs: **12.2** Erg. per graad. Bij de isotrope vloeistof daalt hij daarentegen vanaf het overgangspunt gradueel van **3.45** Erg. tot **2.20** Erg. bij 190° C.

para-Azoxyphenetol: $C_2H_5O.C_6H_4N_2O.C_6H_4OC_2H_5$.

Temperatuur in ° C.	Maximale Drukking H in mM. kwikzilver van 0° C.	Maximale Drukking H in Dynes	Oppervlaktespanning γ in Erg per cM².	Specifiek Gewicht $d_{4°}$	Molekulaire Oppervlakteenergie γ in Erg per cM².
142.5	0.882	1198.0	31.6	1.094	1292.5
147.5	0.875	1165.9	30.7	1.089	1259.5
151.8	0.854	1138.5	30.0	1.084	1234.6
159	0.827	1102.2	29.0	1.076	1199.4
164	0.813	1085.0	28.3	1.072	1173.3
168.5	0.835	1113.2	29.3	1.068	1217.6
174.5	0.814	1087.4	28.6	1.053	1200.0
190	0.779	1038.5	27.3	1.039	1155.7
205	0.742	990.8	26.2	1.026	1118.5
219	0.722	962.6	25.2	1.014	1084.2

Molekuulgewicht: **286.17**.

Straal van de kapillaire buis: 0.05425 cM.
Indompelingsdiepte: 0.1 mM.

De fraai gekristalliseerde, oranjekleurige stof gaat bij 138° C. over in eene dubbelbrekende vloeistof, die bij 168° C. helder wordt.

Ook bij deze verbinding wordt wederom gevonden, dat de temperatuurkoëfficient van γ voor de anisotrope vloeistof abnormaal hoog is: hij daalt geleidelijk van **6.60** Erg bij 143° C. of **4.89** Erg tusschen 159° en 164°, en stijgt dan plotseling onder wisseling van het algebraïsch teeken, op **9.84** Erg. Voor de isotrope vloeistof is hij bijna konstant, en gemiddeld **2.6** Erg per graad.

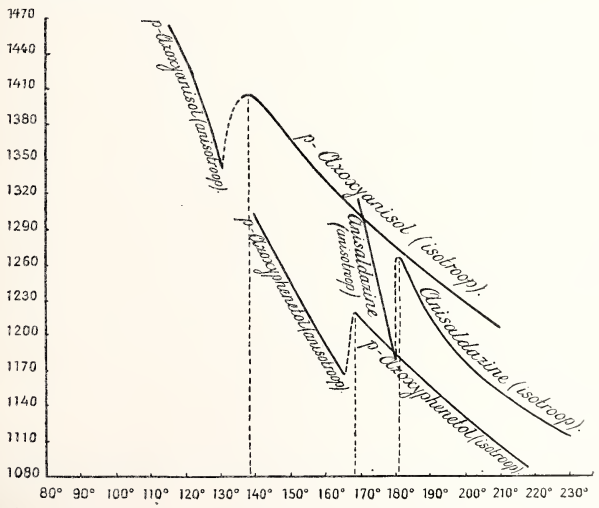


Fig. 1.

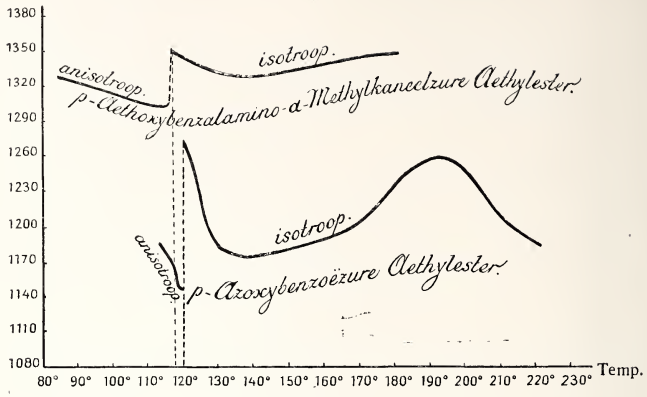


Fig. 2.

III.

Anisaldazine: $CH_3O \cdot C_6H_4CH : N \cdot N : CH \cdot C_6H_4 \cdot OCH_3$.

Temperatuur in ° C.	Maximale Drukking H		Oppervlakte-spanning χ in Erg. per cM².	Specifiek Gewicht $d_{4°}$	Molekulaire Oppervlakte-energie μ in Erg. per cM².
	in mM. kwik-zilver van 0° G.	in Dynes			
171°	0.932	1242.5	32.1	1.051	1291.2
173.5	0.911	1214.0	31.4	1.049	1264.7
174.5	0.902	1203.5	31.1	1.048	1253.4
176.5	0.886	1181.2	30.5	1.046	1230.8
178	0.865	1154.8	29.9	1.044	1208.0
179	0.845	1128.4	29.4	1.043	1188.7
180.5	0.908	1210.5	31.2	1.035	1267.9
185	0.886	1181.2	30.4	1.031	1238.6
195	0.851	1134.5	29.2	1.023	1195.9
204.5	0.822	1096.4	28.3	1.015	1165.1
219	0.800	1067.1	27.4	1.002	1137.8
230.5	0.789	1044.7	26.8	0.993	1119.6

Molekuulgewicht: **268.14.** Straal van de kapillaire buis: 0.05301 cM. Indompelingsdiepte: 0.1 mM.

De stof werd uit anisaldehyde en hydrazine-sulfaat bereid, en uit kokend benzol meermalen omgekristalliseerd. De fraaie, gele kristallen gaan bij 169° C. in eene dubbelbrekende vloeistof over, die bij 180° C. helder en isotroop wordt. De dichtheid der isotrope vloeistof was bij 185° C.: 1.0313; bij 205° C. 1.0150; bij 225° G.: 0.9977. Bij $t°$ C.: $d_{4°} = 1.0355 - 0.0007775\ (t - 180°) - -0.00000125\ (t - 180°)^2$. Het specifiek gewicht der anisotrope vloeistof was bij 173° C.: 1.0486; bij 180° C.: 1.0416; bij $t°$ C.: $d_{4°} = 1.0516 - 0.001(t - 170°)$.

Ook hier is voor de anisotrope vloeistof de temperatuurkoëfficient van μ opvallend groot: tusschen 171° en 176° ongeveer: **11.0** Erg, daarna **15.2**, en **19.3** Erg per graad. Voor de isotrope smelt neemt hij met stijgende temperatuur snel af, en bedraagt bij het overgangspunt **6.5** Erg, daarna **4.27** Erg. **3.25** Erg. en eindelijk **1.88** en **1.53** Erg. per graad.

IV.

para-Azoxybenzoëzure Aethylester: $C_2H_5O.CO.C_6H_4.N_2O.C_6H_4.CO.OC_2H_5$.

Temperatuur in ° C.	Maximale Drukking H		Oppervlakte-spanning χ in Erg. per cM².	Specifiek Gewicht d_{4°	Molekulaire Oppervlakte-energie $\varkappa$ in Erg. per cM².
	in mM. kwik-zilver van 0° C.	in Dynes			
114°	0.789	1052.6	27.0	1.176	1185.6
116	0.788	1049.4	26.9	1.174	1182.5
118	0.776	1034.6	26.5	1.172	1166.3
119	0.764	1018.3	26.1	1.170	1150.0
120	0.762	1014.3	26.0	1.168	1146.9
121	0.832	1109.2	28.5	1.148	1271.7
124	0.809	1079.0	27.7	1.145	1238.1
125	0.779	1038.4	26.7	1.144	1194.2
130	0.774	1030.3	26.5	1.141	1187.3
140	0.768	1023.9	26.2	1.135	1178.0
150	0.770	1027.1	26.3	1.128	1187.4
160	0.771	1030.0	26.3	1.121	1192.3
170	0.770	1027.1	26.3	1.114	1197.3
180	0.799	1065.2	27.3	1.108	1247.3
190	0.804	1072.2	27.5	1.102	1261.0
200	0.793	1057.2	27.1	1.096	1247.2
210	0.762	1011.0	26.1	1.090	1205.6
220	0.757	1005.1	25.7	1.084	1191.2
230	0.741	987.9	25.3	1.079	1176.5

Molekuulgewicht: **342.18.**

Straal van de kapillaire buis: 0.05301 cM.
Indompelingsdiepte: 0.1 mM.

De fraaie oranjeroode kristallen gaan bij 114° in de anisotrope vloeistof, en deze bij 121° C. in de isotrope, heldere vloeistof over. Na de proefnemingen werd de stof uit chloroform en benzol omgekristalliseerd, en de metingen dan herhaald. Steeds bleek het zonderlinge verloop der χ-t-lijn weer opnieuw voor den dag te komen, en moet dus als essentieel worden beschouwd.

Ook hier is voor de anisotrope vloeistof de temperatuur-koëfficient abnormaal groot: onregelmatig slingerend, doch gemiddeld ongeveer **7.2** Erg. per graad. Dan stijgt $\varkappa$ plotseling sterk, om bij de isotrope vloeistof vervolgens snel en onregelmatig te dalen, daarna weer langzaam te stijgen tot een maximum bij ongeveer 190° C.; vervolgens daalt de lijn weer langzaam om tenslotte een gradient van ongeveer **1.45** Erg. per graad te verkrijgen. Het schijnt, dat hier zeer ingewikkelde reaktie's in de vloeistof plaats grijpen.

para-Aethoxybenzalamino-α-Methylkaneelzure Aethylester:
$C_2H_5O \cdot C_6H_4 \cdot CH : N \cdot C_6H_4 \cdot CH : C(CH_3) \cdot OOC_2H_5$.

Temperatuur in ° C.	Maximale Drukking H in mM. kwikzilver van 0° C.	Maximale Drukking H in Dynes	Oppervlaktespanning χ in Erg. per cM².	Specifiek Gewicht d_{4_0}	Molekulaire Oppervlakte-energie μ in Erg. per cM².
85°	0.843	1123.7	28.7	1.075	1324.7
94.5	0.837	1112.9	28.5	1.068	1321.2
99	0.831	1108.0	28.3	1 064	1315.2
105.5	0.829	1104.7	28.1	1.058	1310.9
111	0.822	1095.8	27.9	1.053	1305.7
115.3	0.819	1090.9	27.8	1.049	1304.3
117.6	0.843	1123.7	28.7	1.045	1350.0
123.7	0.831	1107.8	28.3	1.040	1335.4
130.5	0.828	1101.9	28.1	1.034	1331.1
139	0.825	1099.9	28.0	1.027	1332.4
149	0.822	1095.8	27.9	1.018	1335.4
159	0.819	1091.9	27.8	1.010	1337.6
168.5	0.818	1089.8	27.8	1.002	1344.8
179	0.816	1085.8	27.7	0.993	1348.0

Molekuulgewicht: 337.11. Straal van de kapillaire buis: 0.05265. Indompelingsdiepte: 0.1 mM.

De verbinding werd volgens de door W. KASTEN aangegeven methode in grootere hoeveelheid bereid, en door herhaald omkristalliseeren gezuiverd (zie: Diss. HALLE, 1909 p. 41). De stof smelt, in afwijking van de aldaar medegedeelde gegevens, bij 95° tot eene troebele, anisotrope vloeistof, die bij 117°.8 C. isotroop wordt. Als elke kiem der vaste stof afwezig is, kan men de anisotrope vloeistof beneden 95° afkoelen; de massa blijft daarbij dunvloeibaar. Is ze echter eens gekristalliseerd, dan is 't overgangspunt weer 95° C.; de metingen beneden 95° C. hebben dus betrekking op eene onderkoelde, anisotrope vloeistof. Bij 't overgangspunt opaliseert de smelt met fraai groene kleur. De temperatuurkoëfficient is ook in dit geval blijkbaar zeer klein, ook de diskontinuïteit bij het overgangspunt is niet zeer aanzienlijk.

Het specifiek gewicht bij 95° C. was: 1.0673; bij 115° C.: 1.0491. Voor de anisotrope vloeistof geldt derhalve: $d_{4^0} = 1.0809 - 0.000905\ (t - 80°$ C.). Voor de isotrope vloeistof werd bij 120° C. gevonden: 1.0428; bij 140° C.: 1.0257; bij 160° C.: 1.0086. In het algemeen bij t C.: $d_{4^0} = 1.0599 - 0\,000855\ (t - 100°)$. (Voor temperaturen van af 117° te bezigen.)

Met uitzondering der plotselinge stijging van μ in de nabijheid van 117° C., is de temperatuurkoëfficient van μ hier overal opvallend laag; bij de isotrope vloeistof *stijgt* μ mèt de temperatuur gradueel, met een gradient van ongeveer **0.33** Erg. Het geheele gedrag is zeer vreemd.

§ **3**. Vatten wij dus thans eerst de uitkomsten in het oog, welke bij de drie eerstgenoemde verbindingen verkregen werden, dan valt het al dadelijk op, dat in alle drie deze gevallen de μ-t-lijnen een *volkomen analoog* verloop vertoonen: de μ-t-kromme bestaat uit *twee* takken, van welke de eerste op de anisotrope, de tweede op de isotrope vloeistof betrekking heeft, *en zonder uitzondering nu*

daalt in alle gevallen de eerste met stijgende temperatuur steiler dan de tweede. Dit resultaat is dus juist tegenovergesteld aan wat op grond van onze voorstellingen omtrent den molekulairen bouw van beide vloeibare fasen verwacht mocht worden; en bij de groote waarschijnlijkheid van de juistheid dier voorstellingen, is dit feit derhalve als een vrij sterk argument te beschouwen *tegen* de meening, als zoude men inderdaad in de grootere of kleinere waarde van $\frac{\partial \mu}{\partial t}$ bij vloeistoffen, een eenigermate zeker kriterium hebben voor den graad eener al of niet voorhandene associatie in de vloeistoffen.

Het moge nog opgemerkt worden, dat de wederkeerige ligging van beide takken der kromme, steeds op eene *plotselinge stijging* van de waarde van μ wijst bij den overgang van den anisotropen in den isotropen vloeibaren toestand. Die sprong geschiedt niet precies bij het overgangspunt; maar uit de metingen schijnt eerder te moeten worden afgeleid, dat die verhooging *doorloopend* geschiedt, en al bij temperaturen vóór het overgangspunt een aanvang neemt. In dat geval zouden beide takken *wellicht* verbonden zijn op de wijze, zooals in de grafische voorstelling door de stippellijnen is aangegeven. (fig. 1).

Ofschoon nu in het geval der beide esters eveneens *twee* takken der kromme bestaan (fig. 2), en ook hier μ bij den overgang in den isotroop-vloeibaren toestand plotseling schijnt te stijgen, zoo doet zich in deze gevallen echter nòg eene andere merkwaardigheid voor, in zóóverre, dat de waarden van μ voor de *isotrope* vloeistoffase eerst met stijgende temperatuur dalen, en vervolgens weer gaan stijgen, en wel tot een zeker vlakker of steiler maximum. Het is nauwelijks te betwijfelen, of deze verschijnselen zijn *reëel*; dan zou men in deze isotrope vloeistoffen de eerste voorbeelden hebben te zien van vloeistoffen, wier vrije oppervlakte-energie mèt de temperatuur stijgt. De verklaring van dit abnormale verschijnsel moet gelegen zijn in het teeken van het warmte-effekt, dat bij isotherme vergrooting van het vloeistof-oppervlak optreedt. Welke eigenaardigheid van den molekulairen bouw dezer isotrope vloeistoffen als oorzaak voor dit abnormale warmte-effekt moet worden aangevoerd, is vooralsnog duister, en moeilijk te beoordeelen.

In elk geval wijzen deze verschijnselen er wel op, dat er in deze vloeibare fasen toestanden heerschen, welke zeer gekompliceerd zijn, en die uit den aard der zaak van die, welke bij de meeste isotrope vloeistoffen bestaan, zeer verschillend zijn.

Anorganisch-Chemisch Laboratorium
der Rijks Universiteit.

Groningen, Juni 1915.

Plantkunde. — De Heer Beijerinck biedt eene mededeeling aan over: *„Gekristalliseerd zetmeel"*.

Het feit, dat zetmeel met groote gemakkelijkheid kan kristalliseeren is zeer weinig bekend. Wel heeft Arthur Meyer de opvatting verdedigd, dat de zetmeelkorrel een sferiet of sferokristal is,[1]) maar overtuigende afbeeldingen geeft hij niet, en zijn beschouwingen zijn hypothetisch en niet beslissend, omdat hij het oplosbare zetmeel niet mikroskopisch onderzocht heeft, de verhitting bij zijn proeven niet langdurig genoeg heeft voortgezet en de hoogste door hem gebruikte temperatuur slechts 145° bedroeg.

De meeste soorten van zetmeel zooals die van aardappel, tarwe, gerst, rogge, rijst, mais hebben de volgende eigenschap.

Wanneer 10% zetmeel in gedistilleerd water, na voorafgaande verstijfseling, in een autoclaaf gedurende een kwartier of een half uur op 150° à 160° wordt verhit, lossen de korrels op tot een volkomen doorzichtige waterheldere vloeistof, waaruit, bij langzame afkoeling, een kristalbrei neerslaat van zeer fijne naaldjes, die of vrij, of tot groepen van verschillende gedaante vereenigd kunnen zijn, die niet zelden op natuurlijk zetmeel gelijken, en ongetwijfeld als gekristalliseerd zetmeel moeten beschouwd worden wegens hun verhouding tegenover diastase en chemische reagentiën.

De vrij liggende naaldjes, die slechts enkele mikrons of deelen van mikrons lang zijn, maken den indruk van een amorph neerslag. De groepen, door de vereeniging van langere naalden gevormd, hebben de gedaante van korenschoven of pijlbundels (bolidesmen), of van schijfjes (bolidisken), die in grootte en vorm aan de roode bloedcellen herinneren, of die van meer of minder regelmatige bollen, uit wier oppervlakte echter hier en daar de kristalnaaldjes naar buiten steken (sferieten of sferokristallen).

Aardappelmeel is bijzonder geschikt om bolidesmen en sferieten te verkrijgen, waartoe de verhitting op 150° C. van 10% vooraf verstijfseld meel in gedistilleerd water, gedurende een kwartier voldoende is. Na 24 uur in een koud vertrek te hebben gestaan zetten zich dan daaruit losse naalden, bolidesmen of sferieten af, waarvan de kristalnatuur gemakkelijk waarneembaar is. Welke de omstandigheden zijn, die de vereeniging der naalden tot bundels bepaalt, is nog niet goed bekend, alleen kan gezegd worden, dat

[1]) Untersuchungen über Stärkekörner, Jena, 1895. Beiträge zur Kenntnis der Stärkegallerten. Kolloidchemische Beihefte Bd. 5, Pag. 1. 1913. De waarnemingen en de meeningen van Bütschli, Untersuchungen über Strukturen, Pag. 283, e.v., Leipzig 1898, zijn onduidelijk.

hiervoor langzaamheid van de kristallisatie gunstig is, maar ook de concentratie is van invloed. Niet zelden bestaat het geheele neerslag uit een prachtige sferietenmassa (Fig. 1). De schijfjes, waarop ik straks terugkom, ontstaan bij het aardappelmeel bij een iets lagere temperatuur dan de hier genoemde. De beide bestanddeelen van de zetmeelkorrel, die ik vroeger beschreven heb, [1]) namelijk de bij kookhitte niet oplosbare amylopektose, die den wand der korrel vormt, en de bij kookhitte wel oplosbare granulose (amylose) die het binnendeel uitmaakt, veranderen bij 150° C. beide in kristalliseerbaar zetmeel.

Het is niet moeilijk om 40% van het oorspronkelijke meel in den sferieten toestand over te brengen. Neemt men de temperatuur lager of den verhittingstijd korter, dan vermeerdert daarmede de hoeveelheid zetmeel, die bij de afkoeling uitkristalliseert, maar tevens worden dan de naaldjes korter en minder duidelijk. Bij 110° à 120° C. blijkt de aanvankelijk nog glasheldere oplossing bij afkoeling volkomen te gelatineeren tot een porcelein witten gel. Ook deze gel moet als kristallijn beschouwd worden, maar de kristalnaaldjes daarvan zijn bijna of werkelijk ultramikroskopisch. Zij zijn niet georiënteerd.

Naarmate de temperatuur hooger wordt gekozen, neemt de hoeveelheid dextrine, die niet kristalliseert, toe. De jodiumreactie toont aan, dat deze dextrine bij lagere temperaturen veel erythrodextrine bevat, bij hoogere alleen uit zich lichtbruin kleurende leukodextrine bestaat. Bij temperaturen van 160° à 170° C. verandert 10% aardappelstijfsel, in een half uur à drie kwartier geheel in dextrine, tevens laat zich dan reeds de aanwezigheid van voor alkoholgisting vatbare suiker aantoonen.

De sferieten en de kristalnaaldjes van het zetmeel lossen bij verhitting in water langzamer op dan oplosbaar zetmeel, hetgeen ik toeschrijf aan de grootte der naalden, welke grootte die van de naalden, waaruit het natuurlijke en dus ook het oplosbare zetmeel zijn opgebouwd, overtreft. Deze kristalnaaldjes zelve bestaan nu volgens mijn opvatting, uit een voor water niet permeable stof (de granulose), zoodat zij van buiten af in oplossing moeten gaan, hetgeen des te langzamer zal geschieden naarmate zij dikker zijn. De oplossing begint bij 70° zeer duidelijk te worden; natuurlijk heeft daarbij geen verstijfseling plaats. De kleur met jodium is zuiver blauw. De aantasting door diastase heeft op de gewone wijze plaats : de erythrodiastase vormt erythrodextrine en maltose, de leukodiastase leukodextrine en maltose.

---

[1]) Verslagen Akad. v. Wetensch. Amsterdam 11 April 1912.

Van kristalliseerbare dextrine en van amylodextrine, waarvan in de literatuur zooveel beweging is gemaakt, heb ik bij mijn proeven niets bemerkt; laatstgenoemde stof is blijkbaar gekristalliseerd zetmeel met zooveel tusschen de kristalnaalden aanwezige erythro- of lenkodextrine, dat de zuiver blauwe jodiumkleur gewijzigd wordt tot violet of roodbruin. Wascht men de kristalbrei, die zich inderdaad met jodium soms roodachtig kleurt, met veel water uit, dan verdwijnt daaruit de erythrodextrine en daarmede de „amylodextrinereaktie" geheel, om voor zuiver blauw plaats te maken.

De kristallen kunnen ook verkregen worden uit oplosbaar zetmeel. Dit wordt gemaakt uit aardappelmeel, door het 10 dagen onder koud zoutzuur van 10% te bewaren.

Kristalschijfjes (bolidisken) ontstaan met bijzondere gemakkelijkheid uit tarwestijfsel. De verhitting daarvan moet wat langer geschieden en bij hooger temperatuur dan bij aardappelmeel, ook is het moeielijker om hieruit een volkomen waterheldere oplossing te verkrijgen.

In Fig. 3 ziet men bij een vergrooting van 230 maal, de schijfjes, die zich hebben gevormd in een bekerglas van 100 cM³., waarin 10% tarwezetmeel, vooraf verstijfseld in gedistilleerd water, ¾ uur op 160° C. is verhit. Deze schijfjes zijn in het midden het dunst, en van dit middelpunt stralen de kristalnaalden uit; zij gelijken op het natuurlijke tarwezetmeel, zoowel naar vorm als grootte. Echter kon ik daarin met gepolariseerd licht niets van het assenkruis zien, dat in gewoon zetmeel zoo duidelijk is. Ik vermoed echter, dat het assenkruis wel bestaat, maar te zwak is om waargenomen te worden. Het is namelijk een feit, dat de struktuur der sferieten en schijfjes veel losser is dan die van het natuurlijke zetmeel, zoodat in de volumeëenheid van het laatste veel meer kristalnaalden voorkomen dan in die van de eersten. Wanneer nu het dubbelbrekend vermogen der afzonderlijke naaldjes niet groot is, behoeft ook door hun samenwerking in de schijfjes nog niet noodzakelijk hetzelfde gezien te worden als in de natuurlijke korrels.

Dat het dubbelbrekend vermogen van de laatste op hun kristalstruktuur en niet op tangentiale en radiale spanningen berust, leid ik af uit het feit, dat het assenkruis, op de gewone wijze waarneembaar is in het, met sterk zoutzuur oplosbaar gemaakte zetmeel, waarbij 10 à 16% van de droogstof wordt uitgetrokken, en dus wel alle oorspronkelijk in de korrel aanwezige spanningen moeten verdwenen zijn.

Dat deze schijfjes ook uit aardappelmeel kunnen verkregen worden, ziet men uit Fig. 3, waarin 10% aardappelmeel in gedistilleerd

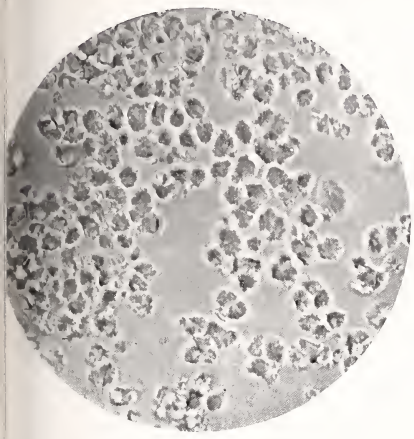


Fig. 1 (600).

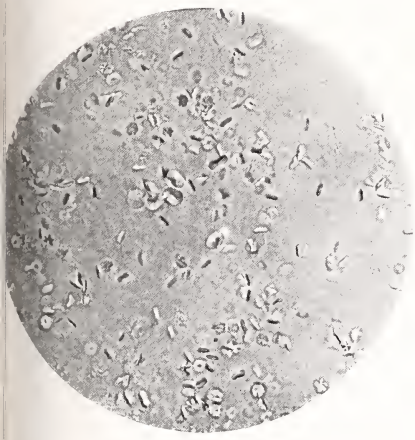


Fig. 2 (600).

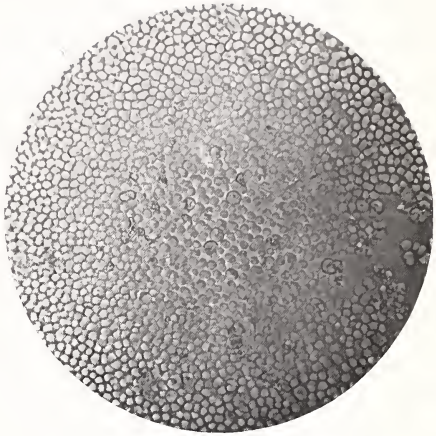


Fig. 3 (230).

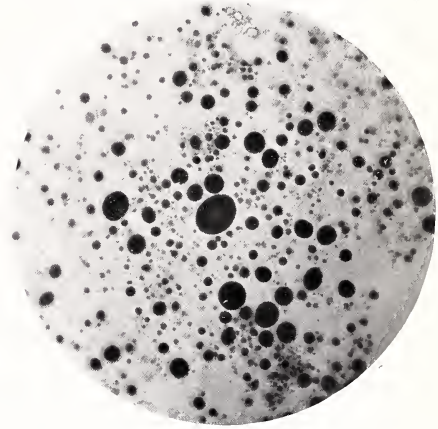


Fig. 4 (200).

water in een bekerglas van omstreeks 100 cM³. verstijfseld, daarna 3½ uur op 125° C. verwarmd, en na een kristallisatietijd van 24 uur in een vertrek van omstreeks 16° C., is afgebeeld bij 600-voudige vergrooting.

Door verschuiving van het dekglas kan men hier vele schijfjes van terzijde waarnemen, wat in preparaten als Fig. 3 niet het geval is.

De kristalschijfjes van het zetmeel worden hier en daar in de literatuur vermeld als „JACQUELAIN'sche schijfjes", zonder dat evenwel hun opbouw uit kristalnaalden is beschreven. JACQUELAIN zelve, die daarvan het eerste gewag gemaakt heeft, noemde deze schijfjes „granules de fécule". [1])

Nadat ik met de beschreven feiten bekend was geworden en deze bevestigd had gevonden ook bij andere zetmeelsoorten, heb ik mij overtuigd, dat de natuurlijke zetmeelkorrel ook uit kristalnaalden is opgebouwd, die van het kernvlekje uitstralen. Het gemakkelijkste is dit waar te nemen bij oplosbaar aardappelmeel, dat men in het mikroskopisch preparaat onder het dekglas zeer voorzichtig verhit, zoodat men daarbij alle stadiën van het oplossen in warm water kan volgen. De fijne, radiaal geplaatste kristalnaalden, worden dan zichtbaar in dezelfde ringvormige rangschikking, die uit de ringstruktuur van de zetmeelkorrel verwacht kan worden. Het schijnt, dat de lengte der naaldjes ongeveer met de dikte der ringen overeenstemt.

Op grond van het voorgaande stel ik mij voor, dat de vorming van de zetmeelkorrel op de volgende wijze plaats heeft. De amyloplast brengt granulose voort, die daarbinnen in tot een of meer kleine sferieten uitkristalliseert, evenals uit een oplossing. Maar deze afscheiding geschiedt periodisch, en zoo ook het kristallisatieproces, hetgeen tot de vorming van de lagen van de zetmeelkorrel aanleiding geeft.

Ter verklaring van het groote verschil, dat er blijkt te bestaan tusschen het gekookte en het op 150° of 160° C. verhitte zetmeel, moet aangenomen worden, dat in de zetmeelkorrels, behalve de granulose (amylose) nog een inkrusteerende stof voorkomt, een schutkolloïd, waarvan de aanwezigheid de naaldjes kort doet blijven, des te korter naarmate er meer van die stof aanwezig is. Deze stof zou dan tot omstreeks 100° C. onontleed blijven en daarboven langzaam uiteenvallen om bij omstreeks 150° C. geheel te verdwijnen.

De eenigszins voor de hand liggende hypothese, dat het schutkolloïd een phosphorzure ester van het zetmeel zou kunnen zijn, is

[1]) J. A. JACQUELAIN, Mémoire sur la fécule. Annales de Chimie et de Physique. T. 63, Pag. 173, Paris 1840. Veel in deze verhandeling is onjuist of onduidelijk, anders zouden de schijfjes ongetwijfeld reeds vroeger de algemeene aandacht hebben getrokken.

in strijd met de eigenschappen van het oplosbare zetmeel. Dit toch verhoudt zich bij de *kristallisatie* en de *gelatineering* van de oplossingen, bereid tusschen 100° en 150° C., juist zoo als gewoon zetmeel, zoodat het schutkolloid daarin nog aanwezig blijkt te zijn, terwijl men zou moeten verwachten, dat een ester ontleed zou worden door het zoutzuur van 10% sterkte, voor de bereiding van het oplosbare zetmeel gebruikt.

Wellicht is het schutkolloid de amyloplast zelve, die bij de vorming van de zetmeelkorrel gedeeltelijk tusschen de fijne granulosenaaldjes besloten blijft. De sterkste ophooping daarvan zou dan in den bij kookhitte nog niet oplossenden amylopektosewand van de korrel moeten voorkomen. Dat geen duidelijk verschil in het stikstofgehalte tusschen de amylose en de amylopektose van aardappelzetmeel kon worden aangetoond, waarop ik in mijn mededeelingen van 11 April 1912 heb gewezen, schrijf ik toe aan het zeer geringe absolute gehalte aan stikstof in beide bestanddeelen, maar ik denk, dat het relatieve verschil belangrijk is.

Ik wil niet nalaten er nog op te wijzen, dat er zetmeelsoorten bestaan, die na verhitting in de autoclaaf niet op de gewone wijze kristalliseeren. Daartoe behoort de arrowroot. Indien men de 10-procentige stijfsel daarvan juist zoo behandelt als boven beschreven, dan ziet men na de afkoeling de vloeistof op de gewone wijze troebel worden en bezinken, maar inplaats van een kristalbrei vindt men in het mikroskopisch preparaat droppels van verschillende grootte van homogene struktuur (Fig. 4), die later echter troebel en korrelig worden; zij worden donkerblauw met jodium en bestaan blijkbaar, evenals de kristalnaalden der overige zetmeelsoorten, uit granulose. De vloeistof tusschen de droppels is ook een granulose-oplossing maar van geringere concentratie.

De in de oplossing zwevende droppels gelijken op die van een zware olie, waarvan zij echter verschillen door een zóó geringe oppervlakte-spanning, dat, niettegenstaande den vloeibaren toestand, vele ervan peer- of eivormig en zelfs puntig kunnen zijn. Dubbele breking kon ik er niet aan waarnemen, maar niettemin acht ik het waarschijnlijk, dat zij tot de vloeibare kristallen moeten gebracht worden. Het latere troebel worden der droppels laat zich verklaren uit het aangroeien in lengte en dikte der ultramikroskopische kristalnaaldjes, waaruit de vloeibare kristallen bestaan, dus door het voortschrijden van hetzelfde kristallisatieproces, waardoor deze naaldjes ontstonden.

De hier kort beschreven feiten verdienen een nader onderzoek uit een physisch-chemisch oogpunt.

VERKLARING DER FIGUREN.

Fig. 1 (600). Sferieten (of sferokristallen) van 10% aardappelmeel, $^1/_2$ uur op 150° C.

Fig. 2 (600). Bolidisken of JACQUELAIN'sche schijfjes van 10% aardappelmeel, $^1/_2$ uur op 125° C.

Fig. 3 (230). Bolidisken of JACQUELAIN'sche schijfjes van tarwestijfsel, $^3/_4$ uur op 160° C.

Fig. 4 (200). Vloeibare kristallen van 10% arrowroot, $^3/_4$ uur op 140° C.

Plantkunde. — De Heer BEIJERINCK biedt eene mededeeling aan van den Heer S. H. KOORDERS, correspondent der Afdeeling: *„Sloanea Javanica (Miquel) Sszyszylowicz, eene in het als natuurmonument gereserveerde bosch van Depok wildgroeiende, merkwaardige boomsoort". (Bijdrage tot de Flora van Java VIII).* [1])

Oorspronkelijke groeiplaats. In het om wetenschappelijke redenen als natuurmonument door de Nederlandsch Indische Vereeniging tot Natuurbescherming, sedert 1913, duurzaam gereserveerde, tusschen Batavia en Buitenzorg gelegene bosch van Depok, vond ik op 15 Maart jl. aan twee mijner aldaar in 1914 „genummerde" (voor botanisch onderzoek met een nummerplankje voorziene en geregistreerde) en op determinatie wachtende woudboomen, namelijk aan de boomen 23*n* en 39*n*, vruchten, die ik op den eersten blik herkende voor Sloanea javanica (Miquel) Sszyszylowicz. Deze waarneming was vooral daarom interessant, omdat de oorspronkelijke groeiplaats van Sloanea javanica niet alleen in de botanische literatuur, maar ook aan mij zelf, tot dusver geheel onbekend gebleven was, niettegenstaande deze javaansche woudboomsoort reeds een halve eeuw geleden goed beschreven en afgebeeld was geworden; namelijk door Miquel in de Annales Musei botanici Lugduno-Batavi I. (1865—1866) p. 68, tab. 3.

Dit op zich zelf reeds opmerkelijke feit, namelijk het bijna een halve eeuw lang onbekend blijven eener oorspronkelijke groeiplaats van Sloanea javanica, wordt des te meer opmerkelijk, wanneer men het in verband beschouwd met de volgende feiten:

In de eerste plaats, dat de door mij ontdekte oorspronkelijke groeiplaats, namelijk het bosch van Depok in de nabijheid ligt van een wetenschappelijk centrum als Buitenzorg.

[1]) Vergelijk: Verslag der Gewone Vergadering der Wis- en Natuurk. Afdeeling der Koninklijke Akademie van Wetenschappen te Amsterdam van 25 Sept. 1909, p. 300 en van 27 November 1909, p. 488.

In de tweede plaats, dat vooral in de laatste dertig jaren door tal van personen, ook door mij zelf, in het genoemde bosch van Depok gebotaniseerd is geworden.

In de derde plaats, dat deze aldaar zoolang over het hoofd geziene woudboomsoort in het bedoelde bosch tot de grootste boomen blijkt te behooren.

In de vierde plaats, dat een op 27 Augustus 1898 door mij in het bosch van Depok ingezameld, en met juiste vindplaatsopgave en ook met juisten inlandschen plantennaam voorzien en sedert de inzameling steeds in het Buitenzorgsche Herbarium berustend herbariumexemplaar zeventien jaar lang (namelijk sedert 1898), zonder juisten wetenschappelijken naam is blijven liggen, ofschoon het bedoelde Depoksche herbariumexemplaar van 1898, gedurende die zeventien jaren, onder het onmiddellijk bereik lag van iedereen, die in het Buitenzorgsche Herbarium werkte.

Dit slechts uit een paar steriele, gedroogde bladtwijgen bestaande, in het jaar 1898 door mij ingezamelde herbariummateriaal (Kds. n. 31118 β), bleef te Buitenzorg dertien jaar lang (tot 1911) geheel en al ongedetermineerd, ook zonder familienaam, door niemand herkend, bij de „Indeterminata" liggen. Daarna, namelijk in 1911, kreeg ik deze bladtwijgen bij de ten behoeve van het Systematisches Verzeichnis van Mevrouw Koorders—Schumacher uitgevoerde revisie mijner herbariumverzamelingen weder onder de oogen en etiketteerde de twijgen toen, misleid door de uiterlijke gelijkenis met enkele soorten van het geslacht Litsea en bij gemis aan bloemen en vruchten, met twijfel als ondetermineerbare soort van Litsea. Onder deze voorloopige determinatie, namelijk onder Litsea? spec. div., werd bedoeld materiaal (Kds. n. 31118 β) in het Systematisches Verzeichnis (I. Abteil., § 1. Fam. 102, p. 34) met vermelding van de groeiplaatsopgave en van den datum van inzameling, voor het eerst gepubliceerd.

Toen ik nu onlangs, op 25 Maart jl., dit 17 jaar oude herbariummateriaal (Kds. n. 31118 β), aan een hernieuwd onderzoek onderwierp bleek mij, dat het zonder den minsten twijfel identiek was met de op 15 Maart jl. op dezelfde groeiplaats door mij verzamelde vruchtdragende, en toen dadelijk voor Sloanea javanica herkende, twijgen (Kds. n. 42813 β en 42807 β) van twee mijner „genummerde" boomen (namelijk [1]) boom 23*n* en boom 39*n*), zoomede ook met een slechts uit bladtwijgen bestaand, bijzonder grootbladig exemplaar (Kds. n. 42814 β), dat door mij van een op 15 Maart jl.

[1]) De letter *n* beteekent hier niet nummer, maar is hier de serieletter *n*, waartoe de genummerde boomen 23 en 39 behooren.

van een niet met een nummerplankje voorzienen, zeer jongen boom, óók in het bosch van Depók ingezameld was geworden.

Geographische verspreiding. Terwijl Sloanea signa zoowel in West- en Midden-Java, alsook in Oost-Java, vooral op 600—1200 M., tot de meest algemeen voorkomende woudboomsoorten gerekend mag worden en ook nog ver buiten Java, o.a. in Achter Indië voorkomt, is de daarvan (o.a. door ongestekelde vruchten en gaafrandige bloembladen) scherp verschillende Sloanea javanica tot dusver nog niet buiten Java bekend, en op Java tot dusver wildgroeiend nog niet buiten het bosch van Depok aangetroffen.

Sloanea Javanica is de eenige soort van het ondergeslacht Phoenicocospermum (Miq.) Schumann in Engler und Prantl, Natürliche Pflanzenfamilien III 6. (1890) 5. Dit ondergeslacht is indertijd (1865—1866) door Miquel, onder den naam Phoenicosperma, ten onrechte als een nieuw geslacht gepubliceerd geworden.

Standplaatsvoorwaarden. In het zeer heterogene, schaduwrijke, hoofdzakelijk uit altijdgroene boomsoorten, met veel lianen en nogal rijken ondergroei, bestaande, op ongeveer 100 Meter zeehoogte gelegen natuurbeschermingsgebied Depok groeit Sloanea javanica slechts zeer verstrooid, maar is aldaar, althans in jonge exemplaren, geenszins bijzonder zeldzaam. Volwassen boomen komen er evenwel thans in zeer enkele exemplaren voor. De grond is in het bosch Depok nogal vruchtbaar en is, evenals het klimaat, bijna het geheele jaar door nogal vochtig.

Omtrent den regenval en de ligging van deze groeiplaats (Depok) wordt het volgende aan de door het Kon. Magnet. en Meteor. Observatorium te Batavia uitgegeven publicatie: Regenwaarnemingen in Ned. Indië II (1913) p. 66 ontleend.

Depok ligt op 93 Meter zeehoogte; 33 K.M. van de kust. De regenval bedraagt per jaar 3156 Millim. De maandelijksche regenval-maxima bedragen 487 Millim. (November) en 678 Millim. (April); de maandelijksche regenval-minima 95 Millim. (Juli) en 61 Millim. (Augustus).

Verspreidingsmiddelen. Reeds door den krachtig ontwikkelden, fraai gekleurden arillus der nogal groote zaden en ook door de fraaie kleuren der vruchten ligt het vermoeden voor de hand, dat de verspreiding wellicht door vruchtetende dieren plaats heeft. Aangezien echter de arillus buitengewoon bitter smaakt, zullen

vermoedelijk vele diersoorten de weggenomen zaden spoedig weder laten vallen. Het zeer verstrooide voorkomen en het relatief kleine aantal individuen dezer boomsoort in het bosch van Depok laat zich hierdoor wellicht eenigszins verklaren. Nauwkeurige waarnemingen hierover ontbreken. Ik heb zelf nog geen transport der zaden door dieren waargenomen. Wèl heb ik op 31 Maart jl. bij den wildgroeienden, als 39*n* geregistreerden Depokschen boom waargenomen, dat de talrijke onder den boom liggende vruchten zonder uitzondering, a l l e reeds vóór het openspringen, door dieren aangeknaagd waren. De geheel rijpe zaden bevonden zich, zij het ook in sommige gevallen beschadigd, nog binnen in de vrucht. Voor zoover ik heb kunnen nagaan waren deze beschadigingen der afgevallen en ook bij de nog aan den boom zittende vruchten vermoedelijk alle door de bij Depok in troepen voorkomende apen (Semnopithecus) veroorzaakt. In den regel was de sterke houtachtige vruchtwand op of nabij den top der vrucht geheel weggeknaagd tot op den arillus der zaden. De bijzonder smakelijke en groote embryo was echter slechts in enkele gevallen geheel opgegeten. De het zaad voor het grootste gedeelte omhullende, galbitter smakende arillus had, naar het schijnt, in vele gevallen het zaad tegen de apen beschermd.

Oogenschijnlijk is S l o a n e a j a v a n i c a, wat verspreidingsmiddelen aangaat, aangewezen op exozoische zaden-verspreiding door kleinere zoogdieren en grootere vogels, die aangelokt, door de schitterende kleuren van den vruchtwand en van den zaadrok de zaden uit de opengesprongene vruchten wegnemen, maar deze wegens den galbitteren smaak van den arillus zeer spoedig weder laten vallen.

Bloei- en Vruchttijd. Vruchttijd der beide genummerde boomen (23*n* en 39*n*) is Maart. Het oudste exemplaar (39*n*) zeer rijk vruchtdragend. De bloeitijd valt in Depok in de eerste helft van den „regenmoesson" (October—December).

Gebruik. Het hout zoude volgens mijne inlandsche gidsen niet duurzaam zijn en daarom, niettegenstaande de groote afmetingen, in den regel alleen als brandhout benut worden. In vroegere jaren vervaardigde men soms de schijfwielen van pedatis (buffelkarren), evenals bij eenige andere boomsoorten, uit de breede wortellijsten dezer boomsoort. Het oudste der twee hierboven genoemde, thans binnen de ijzerdraad-omrastering van het natuurbeschermingsgebied staande genummerde boomen (39*n*), draagt thans nog de duidelijke sporen van dit

sedert vele jaren niet meer bestaande gebruik, doordat men vroeger blijkbaar een wiel voor een buffelkar uit een der wortellijsten gekapt heeft. In vroegere jaren werd uit het binnenste der zaden (uit den embryo) door de inlanders van Depok olie gemaakt. Verder is geen gebruik van Sloanea javanica bekend.

Cultuur. Wegens de aanzienlijke afmetingen, den fraaien boomhabitus en de prachtig gekleurde, groote vruchten en zaden verdient deze soort, althans in de lagere streken van Java als sierboom geculiveerd te worden. Tot dusver wordt echter Sloanea javanica, buiten den Buitenzorgschen Hortus, nergens aangeplant.

Soortbeschrijving. In het jaar 1894 werd door ons in Koorders en Valeton, Bijdragen tot de kennis der Boomsoorten van Java I. p. 240, onder de „Aanmerkingen" het volgende omtrent Sloanea javanica vermeld:

„De beschrijving der bladeren naar een levend exemplaar in 's Lands Plantentuin (Vl. C. 94); het overige naar Miquel, l. c."

„De eigenlijke vindplaats is niet bekend en de boom alleen uit den Hort. Bog. bekend, dus wellicht van de Buitenbezittingen afkomstig en niet van Java."

„Deze soort ontbreekt nog in Herb. Kds." (Aldus in Bijdragen Booms. Java I.).

Voorts schreef ik nog in 1912 in deel II (p. 571) mijner Exkursionsflora von Java, o. m. het volgende:

Java? Angeblich (nach Miquel l. c.) wild in Java, jedoch vermutlich dort nich ausserhalb des botanischen Gartens von Buitenzorg vorkommend. Jedenfalls sah ich noch keine einwandfreie javanische Spezimina".

Door de in 1898 en in Maart 1915 in het natuurmonument Depok gedane vondsten en waarnemingen is de nog in 1894 bestaande leemte in onze kennis omtrent het vaderland dezer zeldzame boomsoort op verblijdende wijze aangevuld geworden.

Het onderzoek der in het bosch van Depok gevonden exemplaren van Sloanea javanica heeft mij geleerd, dat de door Miquel gepubliceerde soortbeschrijving en afbeelding, behoudens ondergeschikte punten, over het algemeen juist zijn, maar aanvulling en op enkele punten ook verbetering verdienen.

Ik bepaal mij hieronder uitsluitend op mijne over het Depoksche materiaal (Herb. Kds. n. 42807 β, 42814 β, 42778 β, enz.) gedane waarnemingen:

Boom tot 25 M. hoog. Stam tot $\frac{3}{4}$ meter in middellijn, nogal

recht of soms zuilvormig, met groote wortellijsten, eerst hoog boven den grond onregelmatig vertakt. Kroon hoog aangezet, nogal dicht, onregelmatig. Schors buiten donkergrauw, met waterachtig sap (zonder melksap en zonder gomhars). Bladeren boven donkergroen, van onderen gewoon groen of bleekblauwachtig groen, aan beide zijden vlak glimmend. De bladeren van zeer jonge, slechts 2 M. hooge planten zijn tot 40 cM. lang, echter van fertiele takken van een zeer ouden, 25 M. hoogen boom, slechts 10—20 cM. lang. Jonge twijgen bleekgroen; oudere takken donkergrauw (niet bruin). Vruchten (rijp, maar nog niet opengesprongen): van buiten fraai oranje (niet steenrood). Middenvruchtwand dik, houtachtig, droog, grauw, bijna zonder reuk of smaak. Binnen vruchtwand dun, prachtig purper. Zaden (rijp) bijna geheel omhuld door een fraai oranjegelen of oranjekleurigen (niet rood), glimmenden, bijna reukeloozen, buitengewoon bitter smakenden arillus. Zaadhuid van buiten glimmend zwart, korstachtig (crustacea, niet ossea). Endosperm klein, opaalwit, vleeschachtig. Embryo groot, zuiver wit, reukeloos, met aangenamen smaak.

Literatuur:

Sloanea javanica (Miquel) Sszyszylowicz in Englers Botanische Jahrb. VI. (1885) 454; Schumann in Engler und Prantl, Natürl. Pflansenfam. III. 6. (1890) 5; Kds. et Val., Bijdrage Booms. Java I. (1894) 239; Kds. et Val., Atlas Baumarten Java II. (1914) Fig. 433; Kds., Exkursionsflora von Java. II. (1912) 571.

(Op regel 17 van onderen van p. 571 lees: Miquel in plaats van: (Miq.) Sszysz.); Phoenicosperma javanica Miquel in Annales Mus. bot. Lugd. Bat. II. (1865—1866) 68. t. 3; Echinocarpus tetragonus Teijsm. et Binn., Catal. Hort. Bog. (1866) 184 (sine descript.).

In den Hortus Bogoriensis gekweekte boomen. — Van Sloanea javanica heb ik o. a. in Maart jl. reeds juist geëtiketteerde Buitenzorgsche tuinherbariumexemplaren van twee in den Hortus Bogoriensis onder Nummer 92 en 94 in Vak VI. C. gecultiveerde boomen gezien. De laatste dezer twee genummerde Hortusboomen, namelijk boom 94 (VI. C.), is reeds in 1894 in Koorders en Valeton Bijdrage Booms. Java I, p. 240 onder den juisten naam, Sloanea javanica (Miquel) Sszyszylowicz, door ons gepubliceerd geworden.

Uit een oude tuin-inzamelings-etikette van een steriel herbariumexemplaar van boom 92 (VI. C.) blijkt, dat deze genummerde

Hortusboom in vroegere jaren onder den onjuisten en zoover mij bekend, niet gepubliceerden inlandsnaam Elaeocarpus stipularis Bl. var. latifolia vroeger gekweekt werd.

Habitus. In den vruchttijd trekt deze wondrens, waarvan de stammiddellijn ruim $1\frac{3}{4}$ Meter bedraagt, zeer de aandacht. De donkergroene kroon is dan gesierd door talrijke, bijna vuistgroote, van buiten oranje (en van binnen fraai purper) gekleurde, vierkleppig-openspringende doosvruchten. Deze bevatten meestal 1—2, zelden 3—4, grootendeels door fraai oranje gekleurden arillus omhulde, glimmend-gitzwarte, langwerpige, nogal groote zaden. Behalve door de groote afmetingen van den stam met de groote wortellijsten trekt deze boom buiten den vruchttijd slechts weinig de aandacht. Jonge boomen ontsnappen bij het botaniseeren zeer gemakkelijk aan de aandacht, omdat deze boomsoort, zelfs ook op de eenige tot dusver bekende oorspronkelijke groeiplaats, namelijk in het bosch van Depok, slechts zeer verstrooid voorkomt en eerst op relatief laten leeftijd bloemen en vruchten voortbrengt, maar tevens ook, omdat de bladeren in vorm, grootte, nervatuur zooveel gelijkenis vertoonen met eenige andere Javaansche planten, dat alleen na een opmerkzame beschouwing het verschil met die andere soorten opvalt. Deze laatstgenoemde redenen geven een verklaring voor het feit, dat de oorspronkelijke groeiplaats van Sloanea javanica, niettegenstaande hare ligging in het dicht bij een natuurwetenschappelijk centrum als Buitenzorg gelegen en door een groot aantal botanisten bezocht bosch van Depok, bijna een halve eeuw lang onbekend konde blijven.

Buitenzorg, 9 April 1915.

Mikrobiologie. — De Heer Beijerinck biedt eene mededeeling aan van Mej. H. J. van Lutsenburg Maas en den Heer G. van Iterson Jr.: *„Een microsaccharimeter"*.

(Mede aangeboden door den Heer F. A. F. C. Went).

In den nauwgezetten en veelzijdigen arbeid van A. J. Kluyver: „Biochemische suikerbepalingen" [1]) is een gistingssaccharimeter beschreven, die veroorlooft om onder volkomen steriele omstandigheden quantitatieve vergistingen uit te voeren. De hoeveelheden van diverse, eventueel gelijktijdig aanwezige, vergistbare suikers kunnen berekend worden uit de hoeveelheden koolzuur, die verschillende

[1]) Verschenen bij E. J. Brill te Leiden in 1914.

gistsoorten uit een bepaald volume vloeistof in zulke apparaten ontwikkelen.

Uit het rijke materiaal, dat door KLUYVER is gepubliceerd, blijkt overtuigend, dat met dit apparaat een geheel bevredigende en tegelijk eenvoudige oplossing is gevonden voor het vraagstuk der quantitatieve suikerbepaling met behulp van de gistingsmethode, eene oplossing, die ondanks het zoeken van talrijke voorgangers nog nimmer was gegeven. De toepassing van deze methode bij de bestudeering van biologische vraagstukken, waarvan door KLUYVER reeds eenige interessante voorbeelden zijn gegeven, belooft dan ook belangrijke resultaten.

Geenszins zal nu de hieronder te beschrijven gistingssaccharimeter het door KLUYVER toegepaste apparaat kunnen verdringen. Dit zal steeds geprefereerd moeten worden, wanneer nauwkeurigheid wordt vereischt en een voldoende hoeveelheid suikers aanwezig is. In hetgeen volgt, zal dit nader worden toegelicht, maar het moest, om misverstand te voorkomen, worden voorop gesteld, vooral ook, omdat de toepasselijkheid der hier beschreven methode eerst hare rechtvaardiging vindt in de resultaten, die met het door KLUYVER beschreven apparaat zijn gevonden.

In de eerste plaats mogen dus hier eenige opmerkingen over dit laatste apparaat volgen, waarbij de grenzen van hetgeen daarmee te bereiken is, worden aangewezen.

De hoeveelheid der te vergisten vloeistof bedraagt bij den gebruikelijken vorm van dit apparaat: 1 c.M^3. Wel kan men door een kleinere afmeting aan het toestel te geven, dit volume tot 0,5 c.M.^{3} terugbrengen, maar daarbij wordt de nauwkeurigheid der aflezing geringer (invloed van den bollen kwikmeniscus), terwijl een verder verkleinen om constructieve en practische redenen uitgesloten schijnt.

De hoeveelheid der vergistbare suiker wordt bij de gebruikelijke afmeting liefst omstreeks 40 mgr. gekozen (beantwoordend aan ongeveer 10 c.M.^{3} koolzuur) en mag niet minder dan 4 mgr. bedragen. Deze laatste grens wordt gesteld door de omstandigheid, dat in 1 c.M.^{3} der uitgegiste vloeistof bij gemiddelden barometerstand en bij kamertemperatuur ongeveer evenveel koolzuur oplost als uit deze hoeveelheid suiker bij vergisten ontstaat. Door toepassing van een kunstgreep, namelijk: toevoegen van een bekende, kleine hoeveelheid vergistbare suiker, kan men met dit apparaat wel kleinere hoeveelheden suiker bepalen, maar de nauwkeurigheid der bepaling is in dat geval gering. Immers bij kleine hoeveelheden ontwikkeld koolzuur wordt de invloed van den factor, dien men voor het in de uitgegiste vloeistof opgelost koolzuur in rekening

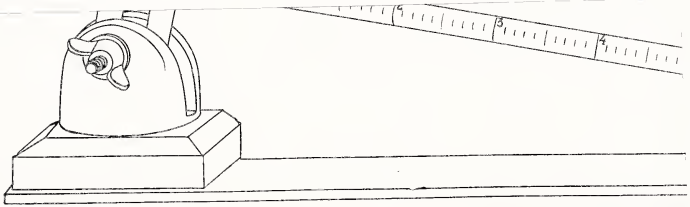


Fig. 2.

gistsoorten uit een bepaald volume vloeistof in zulke apparaten ontwikkelen.

Uit het rijke materiaal, dat door KLUYVER is gepubliceerd, blijkt overtuigend, dat met dit apparaat een geheel bevredigende en tegelijk eenvoudige oplossing is gevonden voor het vraagstuk der quantitatieve suikerbepaling met behulp van de gistingsmethode, eene oplossing, die ondanks het zoeken van talrijke voorgangers nog nimmer was gegeven. De toepassing van deze methode bij de bestudeering van biologische vraagstukken, waarvan door KLUYVER reeds eenige interessante voorbeelden zijn gegeven, belooft dan ook belangrijke resultaten.

Geenszins zal nu de hieronder te beschrijven gistingssaccharimeter het door KLUYVER toegepaste apparaat kunnen verdringen. Dit zal steeds geprefereerd moeten worden, wanneer nauwkeurigheid wordt vereischt en een voldoende hoeveelheid suikers aanwezig is. In hetgeen volgt, zal dit nader worden toegelicht, maar het moest, om misverstand te voorkomen, worden voorop gesteld, vooral ook, omdat de toepasselijkheid der hier beschreven methode eerst hare rechtvaardiging vindt in de resultaten, die met het door KLUYVER beschreven apparaat zijn gevonden.

In de eerste plaats mogen dus hier eenige opmerkingen over dit laatste apparaat volgen, waarbij de grenzen van hetgeen daarmee te bereiken is, worden aangewezen.

De hoeveelheid der te vergisten vloeistof bedraagt bij den gebruikelijken vorm van dit apparaat: 1 c.M^3. Wel kan men door een kleinere afmeting aan het toestel te geven, dit volume tot 0,5 c.M.^{3} terugbrengen, maar daarbij wordt de nauwkeurigheid der aflezing geringer (invloed van den bollen kwikmeniscus), terwijl een verder verkleinen om constructieve en practische redenen uitgesloten schijnt.

De hoeveelheid der vergistbare suiker wordt bij de gebruikelijke afmeting liefst omstreeks 40 mgr. gekozen (beantwoordend aan ongeveer 10 c.M.^{3} koolzuur) en mag niet minder dan 4 mgr. bedragen. Deze laatste grens wordt gesteld door de omstandigheid, dat in 1 c.M.^{3} der uitgegiste vloeistof bij gemiddelden barometerstand en bij kamertemperatuur ongeveer evenveel koolzuur oplost als uit deze hoeveelheid suiker bij vergisten ontstaat. Door toepassing van een kunstgreep, namelijk: toevoegen van een bekende, kleine hoeveelheid vergistbare suiker, kan men met dit apparaat wel kleinere hoeveelheden suiker bepalen, maar de nauwkeurigheid der bepaling is in dat geval gering. Immers bij kleine hoeveelheden ontwikkeld koolzuur wordt de invloed van den factor, dien men voor het in de uitgegiste vloeistof opgelost koolzuur in rekening

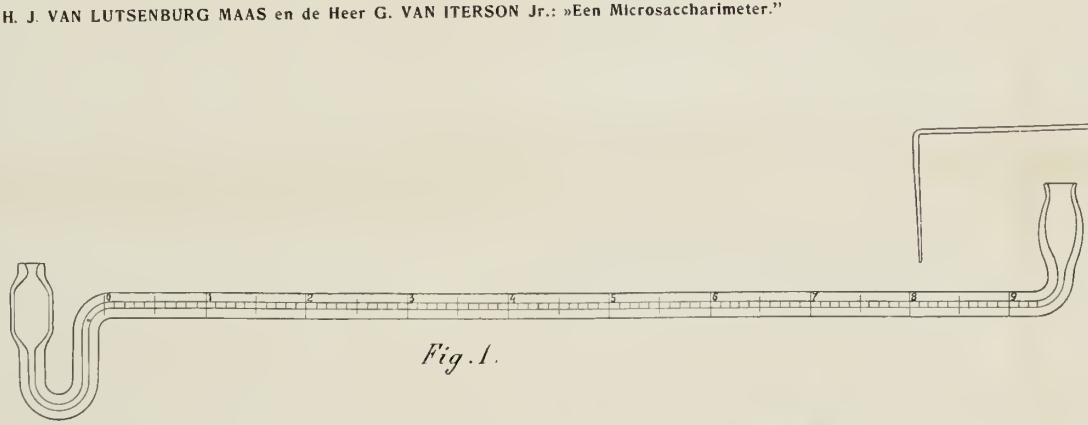


Fig. 1.

Fig. 3.

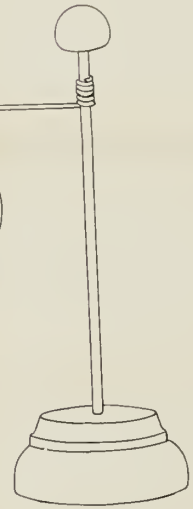


Fig. 4.

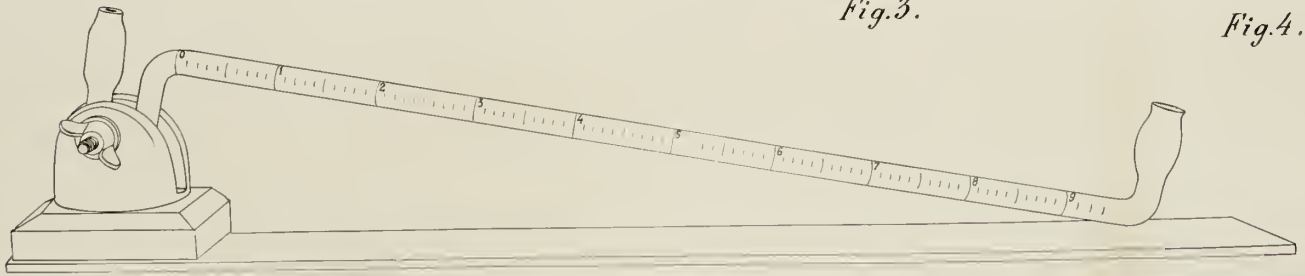


Fig 2.

moet brengen, relatief zeer groot en juist deze factor is, door de wisselende samenstelling dier vloeistof, steeds eenigszins onzeker.

Als entingsmateriaal dient in dit apparaat eene kleine hoeveelheid gist, die met behulp van een dikken platinadraad van een buiscultuur wordt genomen. Die gisthoeveelheid wordt door KLUYVER, in verband met een onderzoek van JODLBAUER zóó gekozen, dat ongeveer een verhouding van 2 deelen suiker op 1 deel gist ontstaat, waardoor de invloed der zelfgisting wegvalt. Bij deze gistconcentratie zijn de vergistbare suikers dan in den regel na ongeveer 40 uren volledig uit de vloeistof verdwenen (bij aanwezigheid van raffinose moet de gistingsduur belangrijk verlengd worden). Die langdurige gisting maakt zorgvuldige steriliseering van het apparaat, de te vergisten vloeistof en het kwikzilver, dat de vloeistof afsluit, noodzakelijk.

Nu zal voor vele biologische onderzoekingen eene methode voor quantitatieve suikerbepaling wenschelijk zijn in hoeveelheden vloeistof kleiner dan 1 c.M.^{3} en vaak zal men ook quantitatieve bepaling van hoeveelheden suikers kleiner dan 4 mgr. met grooter nauwkeurigheid wenschen te verrichten dan met behulp van de aangegeven kunstgreep in het bovenbedoelde apparaat mogelijk is. Hieronder zal daarom een toestel beschreven worden, waarmede dit doel bereikt kan worden. De daarin vergistbare suikerhoeveelheden liggen tusschen 3,5 mgr. en 0,1 mgr., terwijl een druppel van 0,010 c.M.^{3} voldoende is om er de bepaling mede te verrichten, al kiest men liefst grootere hoeveelheden vloeistof, bijvoorbeeld 0,050 c.M.^{3}. Bovendien zal blijken, dat bij deze nieuwe methode de gisting in een veel korter tijd ten einde loopt dan bij de onde, zoodat volkomen steriele omstandigheden niet meer noodzakelijk zijn.

§ 1. *Beschrijving van den microsaccharimeter.*

Het voornaamste deel van den microsaccharimeter (zie de Plaat, figuur 1) is vervaardigd uit eene dikwandige, capillaire glazen buis, met een inwendigen diameter van ongeveer 2,8 m.M. Op korten afstand van het ééne uiteinde is die buis tot een klein cylindrisch reservoir uitgeblazen, waarvan de inhoud ongeveer 1 c.M.^{3} bedraagt en dat een kort halsje bezit. Het andere uiteinde van de buis is verwijd tot een trechtertje, waarvan de inhoud ongeveer 1,5 c.M.^{3} is.

De lengte van het glazen apparaat, gemeten van het uiterste punt rechts tot het uiterste links wordt (in verband met de meest voorkomende afmeting der thermostaten) op ongeveer 35 c.M. gekozen.

De capillaire buis is onder het reservoir zoodanig omgebogen, dat het langste, rechte deel (zie figuur 1) zich ongeveer ter halver hoogte van het reservoir bevindt. Dit lange rechte deel is gecalibreerd; de indeeling gaat tot onderdeelen, ieder van 0,01 c.M.^{3}; het nulpunt is zoo dicht mogelijk nabij de benedenwaarts gerichte ombuigplaats aangebracht en de verdeeling loopt door tot aan de omhoog gerichte ombuiging. Bij de hierboven aangegeven afmetingen zal die indeeling tot ongeveer 0,9 c.M.^{3} doorloopen en men heeft er voor zorg te te dragen, dat zij niet belangrijk minder ver gaat. Die afmetingen zijn verder zoodanige, dat de inhoud van het reservoir een weinig kleiner is dan die van het omgebogen en het rechte deel van de capillair en het trechtertje tezamen, een omstandigheid, die men bij de vervaardiging van het apparaat wel in acht heeft te nemen.

De afwerking van het halsje van het kleine reservoir moet met zorg geschieden. De opening van dat halsje is naar boven toe eenigszins konisch verwijd, terwijl ook van af het zeer korte nauwe deel dier opening naar beneden toe een zeer gelijkmatige, konische overgang in het reservoir moet bestaan (zie figuur 3).

Het glazen apparaat wordt opgesteld op een klein statief (zie figuur 2), dat uit een smal plankje ($5{,}5 \times 38$ c.M.^{2}) bestaat, waarop een houten blokje is bevestigd, dat wederom een kurken klem draagt. Die klem wordt vervaardigd uit een flinke konische kurk van goede qualiteit (grootste diameter 4 c.M., hoogte 3,5 c.M.). Die kurk wordt aan de smalle zijde voorzien van een groef, die tot op eenigen afstand van de breede zijde doorloopt en waarin het omgebogen deel van de capillaire buis nauwsluitend past. Die kurk wordt verder aan twee kanten naar de smalle zijde parabolisch toegevijld (zie figuur 2).

Door de geheele breedte der kurk kan op de hoogte, waar zich de holte van de bocht in de capillaire buis bevindt, wanneer die bocht op den bodem van de groef rust, eene koperen pen worden gestoken, die aan de ééne zijde eene vaste moer, aan de andere zijde een schroefdraad met vleugelmoer draagt. Deze kleminrichting maakt het mogelijk, het glazen apparaat onder iederen gewenschten hoek in het statief op te stellen. Na verwijderen van de koperen pen kan het glazen apparaat uit het statief worden genomen, hetgeen bij reinigen van het apparaat noodzakelijk is. Steriliseeren van het apparaat is overbodig, zorgvuldig drogen vóór het gebruik daarentegen een dringende eisch.

Het op gelijke hoogte instellen van de beide kwiknivean's, die zich na afloop van de gisting in het reservoir en in het verdeelde deel der capillaire buis bevinden, kan op verschillende eenvoudige

manieren geschieden. Eene zeer geschikte methode daartoe levert het gebruik van een toestelletje, zooals in figuur 4 is afgebeeld, dat aan een statiefje een op verschillende hoogte stelbare metalen stift draagt, welke stift vóór den microsaccharimeter reikt, wanneer het statiefje, dat die stift draagt, daarachter is opgesteld. Men plaatst dan, vóór het gelijkstellen, den saccharimeter en het toestelletje op een nauwkeurig horizontaal gestelde tafel en kan door verschuiven van het toestelletje over die tafel den stand der beide kwikniveau's vergelijken; door veranderen van den hoek, waaronder de saccharimeter is ingeklemd, kan men dan voor gelijke hoogte zorgdragen.

Bij toepassing van dezen microsaccharimeter zijn verder nog (behalve verschillende gistbuisculturen) noodig: droog en schoon kwikzilver, paraffine met smeltpunt van ongeveer 55° C., goede roode zegellak, eenige metalen spateltjes, waaronder één platinaspateltje in draadhouder, een aantal druppelspuitjes, enkele glascapillairen (diameter 1 m.M.), eenige met watten prop voorziene, kleine steriele glazen tubi en steriel leidingwater. [1])

§ 2. *Voorbereiding van de gisten.*

Voor eene quantitatieve bepaling met den microsaccharimeter moet men de gist aan eene zeer eenvoudige voorbereiding onderwerpen. De hoeveelheid gist, die men voor de vergisting in dit apparaat bezigt, is namelijk in verhouding tot de hoeveelheid suiker zóó groot, dat het volume koolzuur, dat zich uit het in de gist aanwezig glycogeen kan ontwikkelen, voor vele gistsoorten zeer belangrijk kan worden tegenover de hoeveelheid bij de vergisting der suiker gevormd gas. Men kan nu dit bezwaar ondervangen door de gist, vóór haar in het apparaat te brengen, door zelfgisting glycogeenvrij te maken.

De diverse gistsoorten cultiveert men het best in de gebruikelijke cultuurbuizen op de oppervlakte van moutgelatine. Neemt men die buizen van eene flinke afmeting, dan kan men met de in één daarvan gegroeide gist, minstens 6 quantitatieve bepalingen in den microsaccharimeter uitvoeren.

Men neemt met behulp van een steriele kleine platina spatel voorzichtig de gist van de oppervlakte der gelatine en verdeelt ze in een, met watten prop gesloten, kleinen sterielen glazen tubus (diameter: 1 c.M., hoogte: 4,5 c.M.) in enkele c.M.^{3} steriel leidingwater. De tubi met de diverse gisten plaatst men daarna in een

[1]) De microsaccharimeter wordt in den handel gebracht door de N. V. Fabr. en Magazijn van Wetensch. Instr. v. h. J. C. Th. Marius te Utrecht, de gistculturen zijn verkrijgbaar bij de „Centralstelle für Pilzkulturen" te Amsterdam.

thermostaat van 30° C. Met behulp van de jodiumreactie kon worden geconstateerd, dat onder die omstandigheden na 4 uur alle glycogeen door zelfgisting is verdwenen.

De gist is na afloop van die voorbereiding op den bodem van den tubus bezonken en het daarboven staande water kan gemakkelijk grootendeels met een druppelspuitje worden weggenomen. Men behoeft daarvoor geen steriel spuitje te nemen, maar wel gebruike men voor iedere andere gist een nieuw of een wederom zorgvuldig gereinigd spuitje.

Het water boven de gist bevat slechts weinig koolzuur in oplossing; bij de volgende berekening is aangenomen, dat daarin in het geheel geen koolzuur voorkomt, waardoor een kleine, practisch te verwaarloozen fout wordt gemaakt. Men kan die fout geheel vermijden door, na het wegnemen van het boven de bezonken gist staande water, opnieuw steriel water toe te voegen, te roeren, nogmaals te laten bezinken en opnieuw het dan bovenstaande water met een druppelspuitje weg te nemen.

De bezonken gist wordt in het nog aanwezige water verdeeld tot een suspensie, die met behulp van een glazen capillair wordt opgezogen en, zooals nog nader wordt beschreven, in den microsaccharimeter gebracht.

§ 3. *Wijze van gebruik.*

De microsaccharimeter moet voor het gebruik in de eerste plaats met eene bepaalde hoeveelheid droog, schoon kwikzilver gevuld worden. Men schroeft daartoe de vleugelmoer los aan en plaatst het glazen apparaat in den stand, dien figuur 2 aangeeft. De vulling geschiedt nu door het trechtertje en wel met behulp van een druppelspuitje. Is het trechtertje vol, dan heft men het voorzichtig omhoog; het kwikzilver stroomt dan naar het reservoir *A* en blijft voor een deel in de capillaire buis achter. Bij het daarop volgend omlaag stellen van het trechtertje stroomt het kwik voor een deel hierin terug. Men zorgt nu, door toevoegen van een nieuwe hoeveelheid, of wegzuigen met het druppelspuitje van reeds toegevoegd kwik, dat de hoeveelheid kwikzilver een zoodanige wordt, dat zij het geheele reservoir met het halsje en bovendien de kromming van de capillaire buis tot aan of even voorbij het begin der calibreering kan aanvullen. Men overtuigt zich hiervan door het trechtertje tot zulk een hoogte op te lichten, dat het kwik juist tot aan den rand der opening van het halsje staat; het kwikzilver moet dan in de verdeelde buis op of tusschen een der eerste deelstreepen zijn ingesteld.

Na afloop der kwikvulling stelt men het apparaat weder in den aanvangsstand terug en strijkt vervolgens met behulp van een metalen spateltje een weinig paraffine, die men op dat spateltje smelt, op het geslepen bovenvlak van het halsje tot een laagje uit. Dit laagje behoeft slechts dun te wezen, maar moet vooral den rand der halsopening raken; zelfs verdient het voorkeur, ook den binnenwand van dit halsje over korten afstand met een uiterst dun laagje te bedekken, noodzakelijk is dat echter niet.

Nu draait men de vleugelmoer iets sterker aan en zorgt, dat het glasapparaat nog wel met de hand in de kurk kan gedraaid worden, maar dat het bij loslaten in iederen stand vastgeklemd blijft. Dan stelt men dat apparaat zoodanig, dat het raakvlak aan den kwikmeniscus in het halsje met het bovenvlak van het paraffinelaagje samenvalt. Men houdt daartoe het oog in het raakvlak aan dat bovenvlak en licht het trechtertje zoover op, dat de kwikmeniscus juist zichtbaar wordt.

In dezen stand doet men de 1e *aflezing* van de instelling van het kwik in de verdeelde buis.

Door de capillaire werking vormt zich in die gecalibreerde buis een sterk gekromde meniscus en men kan zonder moeite, zelfs met het ongewapende oog, den stand van het uiterste raakvlak aflezen tot in tiende deelen van de op die buis aangebrachte schaaldeelen.

Vervolgens plaatst men met behulp van een druppelspuitje of een capillaire glazen buis een druppel van de te vergisten vloeistof gedeeltelijk bovenop den kwikmeniscus en verder op het bovenvlak van het halsje. De grootte van dien druppel regelt men naar de hoeveelheid der daarin aanwezige vergistbare suikers. Die hoeveelheid mag niet meer dan 3.5 mgr. bedragen en praktisch niet beneden 0,1 mgr. dalen. De concentratie der oplossing moet bovendien hooger dan 0,4% zijn. Goede uitkomsten verkrijgt men met 3%-ige suikeroplossingen, waarvan men het beste druppels van 0,05 à 0,08 c.M.^{3} bezigt.

Men laat daarna het trechtertje voorzichtig dalen; de vloeistofdruppel wordt in het reservoir gezogen en wanneer het paraffinelaagje op het halsje goed is aangebracht, gelukt dit zonder dat ook slechts een spoor vloeistof op dat laagje achterblijft. Mocht dit wel het geval zijn, dan verwijdert men die vloeistof met een stukje filtreerpapier. De meniscus der oplossing stelt zich nu boven in dat halsje met een bollen meniscus in; vooral zal deze goed gevormd worden als ook een weinig paraffine aan den binnenwand van dat halsje was gebracht. Men late de vloeistof daarbij steeds van beneden naar omhoog stijgen, maar vermijde om haar verder dan de vernauwing

te laten dalen. Men kan dan ook wederom het niterste raakvlak aan den menisens in het bovenvlak van het paraffinelaagje instellen. In dien stand van het apparaat verricht men nu de 2e *aflezing* van den kwikmeniscus in de verdeelde buis.

Het verschil tusschen de beide eerste aflezingen geeft: het volume der te vergisten vloeistof en wel tot 0,001 c.M.^{3} nauwkeurig.

Men laat nu de vloeistof in het halsje een weinig dalen, maar zorgt er voor, dat zij boven de vernauwing daarvan blijft en laat vervolgens, met behulp van een glazen capillair, een druppel der op de vroeger beschreven wijze voorbereide gistsuspensie daarop vloeien. Dien druppel laat men dan voorzichtig zoover naar binnen zuigen, dat de meniscus daarvan, die zich wederom bol tegen het paraffinelaagje stelt, den vroeger aangegeven stand inneemt. Dan geschiedt nu de 3e *aflezing*.

Het verschil tusschen de 3e en de 2e aflezing geeft: het volume der toegevoegde gistsuspensie. Men kiest dit zoodanig, dat op 1 deel suiker ongeveer 5 à 8 deelen (levend gewogen) gist komen [1]). Bij suikerconcentraties van omstreeks 3 % en bij gistsuspensies, die op de boven beschreven wijze zijn bereid, neemt men daartoe een ongeveer even groot volume gistsuspensie als men van de te vergisten vloeistof koos.

Hierna laat men de vloeistof in het halsje zakken tot zij staat in het nauwste deel daarvan; de menisens is dan sterk concaaf gekromd. Op een metalen spateltje smelt men nu een weinig paraffine en laat die snel langs den binnenwand in het halsje vloeien. Men kan zoodoende zonder eenig bezwaar en op verrassend eenvoudige wijze dit halsje geheel met paraffine aanvullen en wel zonder dat er tusschen vloeistof en paraffine een luchtbel aanwezig blijft. Mocht dit laatste wel het geval zijn, dan levert die omstandigheid toch geen bezwaar op, wanneer althans die luchtbel tegenover het volume van het bij de gisting gevormd koolzuur klein blijft. Na de afsluiting met paraffine volgt nu de 4e *aflezing*.

Hierop kan het apparaat definitief gesloten worden, hetgeen met zegellak geschiedt, omdat paraffine, die bij het vast worden inkrimpt, gemakkelijk van glas loslaat. Men verwijdert daartoe met een mesje het paraffinelaagje, dat zich op den buitenkant van den ring van het bovenvlak van het halsje bevindt, waarbij men heeft zorg te dragen, dat het paraffinepropje in het halsje niet wordt los gestooten. Nu plaatst men, eerst alleen op dat bovenvlak, met een metalen spateltje een weinig gesmolten zegellak. Wanneer deze zich goed aan het

[1]) Juist door de keuze dezer groote gisthoeveelheden is de gistingstijd tegenover den duur der bepalingen volgens Kluyver zeer gereduceerd.

glas heeft gehecht, wordt ook over het paraffinepropje een druppel gesmolten lak gebracht. Dan wordt de geheele afsluiting door meer lak toe te voegen tot een afgerond dopje bijgewerkt.

Het apparaat wordt dan in den door fig. 2 aangegeven stand in een thermostaat van 30° C. geplaatst, waarin voor de meest voorkomende suikers de gisting na 6 uren volledig is afgeloopen [1]). De toestellen worden dan uit den thermostaat genomen en onder het afkoelen tot de kamertemperatuur in zoodanigen stand vastgeklemd, dat zich de kwikniveau's in de capillaire buis en in het reservoir ongeveer op dezelfde hoogte instellen. Na ongeveer 2 uur kan dan de 5e *aflezing* geschieden, waaraan echter een zorgvuldig gelijkstellen der beide niveau's moet voorafgaan, hetgeen met behulp van het in § 1 beschreven hulptoestelletje kan geschieden. Men leest dan ook de temperatuur in het vertrek en den barometerstand af en beschikt nu over voldoende gegevens om de berekening der analyse uit te voeren.

Bij de hieronder beschreven bepalingen is met de voorbereiding der gist in den morgen aangevangen, terwijl de microsaccharimeters in den middag in den thermostaat werden geplaatst en 's avonds daaruit werden genomen. In den volgenden morgen geschiedde dan de laatste aflezing.

§ 4. *Wijze van berekening.*

Het verschil tusschen de 5e en de 4e aflezing levert: het volume van het in het apparaat na de gisting aanwezig gasvormig koolzuur. De vloeistof bevat dan nog opgelost koolzuur en ook dit moet in rekening worden gebracht. Nu is door Kluyver bepaald, dat na vergisten van suiker in gistwater bij 15° C. en 760 m.M. druk in 1 c.M.^{3} der vloeistof (wanneer oververzadiging wordt vermeden) eene hoeveelheid koolzuur achterblijft, die bij 0° en 760 m.M druk een volume van ongeveer 1,2 c.M.^{3} zou bezitten. In zuiver water lost, volgens Boer en Bock bij 15° C. en 760 m.M. een volume koolzuur op, dat tot 0° en 760 m.M. herleid, bedraagt: 1,019 c.M.^{3} Het hoogere cijfer van Kluyver moet aan den aard zijner vloeistof worden toegeschreven.

Wij houden na afloop onzer gistingen wel is waar geen zuiver water achter, immers iedere vloeistof zal aan het einde der gisting alcohol bevatten, maar onze eindvloeistof naderde daartoe meer dan gistwater. Zeer waarschijnlijk ligt onder deze omstandigheden het

[1]) De vergisting van raffinose is nog niet met dit apparaat bestudeerd, maar zal vermoedelijk langer tijd vergen.

bedoelde cijfer tusschen de twee genoemde waarden. Onze aflezingen zijn verder geschied bij temperaturen tusschen 17° en 20° C. en nu neemt de oplosbaarheid van koolzuur vrij sterk af bij stijging der temperatuur: volgens Bohr en Bock is het bedoelde volume voor zuiver water van 20° C. slechts 0,878 cM³.

Op grond van deze overwegingen meenen wij, dat in het algemeen onder de omstandigheden onzer proeven, het bedoelde volume als 1 cM³. mag worden aangenomen. Dit vereenvoudigt de becijfering.

Om nu het totale volume gevormd koolzuur van 0° C. en 760 m.M. druk te vinden, herleidt men eerst het afgelezen volume van het gasvormige koolzuur tot die temperatuur en druk, hetgeen doelmatig met de door Kluyver [1]) gepubliceerde tabel kan geschieden. Daarna telt men hierbij het volume van alle vloeistof (het verschil tusschen de 3e en de 1e aflezing) op.

Kluyver heeft voor 6 diverse gisten bepaald: het volume koolzuur (herleid tot 0° C. en 760 m.M.), dat zij uit 40 mgr. van 8 verschillende suikers in het door hem gebruikte apparaat vrijmaken (zie Tabel XXVIII van zijn werk) en daarmee tevens gevonden: het aantal mgr. suiker, overeenkomende met 1 c.M³. CO_2 bij die temperatuur en dien druk. Wij hebben ons wat de gisten betreft, beperkt tot *Saccharomyces cerevisiae* (persgist), *Torula dattila* en *Torula monosa* en als suikers alleen glucose, fructose, saccharose en maltose genomen. Bij biologische vragen zal namelijk in den regel de quantitatieve bepaling dezer suikers afzonderlijk of in mengsels van beteekenis zijn en die is met de 3 genoemde gisten mogelijk, alleen worden glucose en fructose steeds samen gevonden. De eerstgenoemde gist kan de vier suikers, de tweede de monosen en saccharose en de laatste alleen de monosen vergisten.

Nu heeft Kluyver verder gevonden, dat uit de genoemde suikers in zijn apparaat met deze gisten nagenoeg de theoretisch te verwachten hoeveelheden koolzuur ontstaan. In onze toestellen is zeker niet minder koolzuur te verwachten, want terwijl bij Kluyver nog een zwakke groei van gist kan intreden, is zulk een groei in de 6 uur onzer proefneming practisch uitgesloten. Wij hebben daarom bij onze becijfering de theoretische waarden tot grondslag genomen. Dan beantwoordt 1 c.M³. gevormd koolzuur (van 0° C. en 760 m.M.) aan 4,05 mgr. watervrije hexose (respectievelijk aan 4,45 mgr. hexose-hydraat met 1 H_2O) en aan 3,85 mgr. watervrij bihexose (respectievelijk aan 4.05 mgr. bihexosehydraat met 1 H_2O).

[1]) l. c. blz 61.

§ 5. *Getallenvoorbeelden.*

Hier volgen thans eenige voorbeelden van bepalingen, die wij met den microsaccharimeter uitvoerden. Wij geven slechts enkele toepassingen op natuurlijke producten, omdat later een meer uitvoerige mededeeling daarover zal volgen; hier vermelden wij in hoofdzaak de uitkomsten van gistingen met snikeroplossingen, waarvoor wij de meest zuivere snikers kozen, die in den handel verkrijgbaar zijn. Deze cijfers moeten dus de bruikbaarheid der methode demonstreeren.

1e. Vergist werd eene 3 %-ige oplossing van glucosehydraat met *Torula monosa*. De achtereenvolgende aflezingen waren: 1e. 0,012; 2e. 0,070; 3e. 0,128; 4e. 0,133; 5e. 0,436 c.M³. De laatste aflezing geschiedde bij 19° en 767 m.M. druk.

Het in het apparaat na de gisting aanwezig gasvormig koolzuur bedroeg dus 0,303 cM³. hetgeen tot 0° C. en 760 m.M. geredneeerd wordt: 0,286 c.M³. Het volume der vloeistof in het apparaat bedroeg 0,116 c.M³. Als totaal volume koolzuur van 0° en 760 m.M. bij de gisting ontstaan, mag dns 0,402 c.M³. worden aangenomen.

Dit koolzuur beantwoordt aan $0{,}402 \times 4{,}45 = 1{,}78$ mgr. glucosehydraat, terwijl in het apparaat was gebracht 0,058 c.M.³ vloeistof, dus 1,74 mgr. glucosehydraat.

2e. Vergist werd eene 1 %-ige oplossing van glucosehydraat met *T. monosa*. De achtereenvolgende aflezingen waren: 0,020; 0,030; 0,041; 0,053; 0,059. De laatste aflezing geschiedde bij 19° C. en 760 m.M. Het in het apparaat na de gisting aanwezig gasvormig koolzuur bedroeg dus: 0,006 c.M.³, waarin door herleiding op 0° C. en 760 m.M. geen wijziging komt. Het volume vloeistof in het apparaat was 0,021 c.M.³. Als totaal volume koolzuur van 0° en 760 m.M. mag dus 0,027 c.M.³ worden aangenomen. Dit beantwoordt aan $0{,}027 \times 4{,}45 = 0{,}12$ mgr. glucosehydraat, terwijl genomen waren: 0,10 mgr.

3e. Op overeenkomstige wijze werden door vergisting van andere glucosehydraatoplossingen met *T. monosa* de volgende resultaten bereikt, waarbij de bij elkander behoorende waarden onder elkander geplaatst zijn.

Genomen.:	1.89	1.77	1.41	1.35	1.59	1.59	1.83	1.74	1.89	mgr.
Gevonden:	1.74	1.78	1.41	1.38	1.57	1.64	1.81	1.78	1.86	mgr.
Genomen:	2.01	0.34	0.30	0.21	0.19	0:10	2.16	1.71	0.84	mgr.
Gevonden:	1.99	0.38	0.29	0.26	0.22	0.12	2.20	1.65	0.93	mgr.

4e. Bij vergisting van glucosehydraatoplossingen met *T. dattila* werden de onderstaande resultaten bereikt:

Gen.: 1.29 2.67 1.62 2.04 1.68 1.32 1.89 1.56 1.65 1.98 1.89 mgr.
Gev.: 1.54 2.65 1.74 1.94 1.62 1.34 1.93 1.60 1.78 1.93 1.65 mgr.

5e. Evenzoo werden door vergisten van glucosehydraatoplossingen met *Saccharomyces cerevisiae* (persgist) de volgende uitkomsten verkregen:

Genomen: 1.56 1.83 2.13 2.13 2.04 1.80 2.31 1.50 mgr.
Gevonden: 1.62 1.90 2.18 2.14 2.20 2.16 2.38 1.82 mgr.

6e. Bepalingen van fructose door vergisten met *T. monosa* leverden op:

Genomen: 1.65 1.68 1.26 2.01 2.25 mgr.
Gevonden: 1.58 1.69 1.23 1.97 2.10 mgr.

7e. Zulke bepalingen van fructose door vergisten met *T. dattila* geven als resultaten:

Genomen: 1.47 1.62 0.99 1.44 1.89 1.50 mgr.
Gevonden: 1.67 1.88 1.12 1.44 1.88 1.64 mgr.

8e. Bij vergisten van fructose met *T. cerevisiae* werd als resultaat verkregen:

Genomen: 1.56 1.68 1.80 1.56 1.41 1.68 mgr.
Gevonden: 1.51 1.81 1.80 1.60 1.15 1.63 mgr.

9e. De vergisting van saccharose met *T. dattila* gaf als uitkomsten:

Gen.: 1.65 1.80 1.68 2.49 2.19 2.31 2.25 0.78 2.13 1.31 1.59 mgr.
Gev.: 1.66 1.76 1.76 2.47 2.27 2.20 2.17 0.82 2.13 1.38 1.67 mgr.
Gen.: 1.86 1.71 1.62 1.59 2.31 1.74 1.31 1.65 1.77 1.77 2.10 1.83 mgr.
Gev.: 1.97 1.73 1.68 1.58 2.21 1.80 1.38 1.64 1.81 1.83 2.17 1.95 mgr.

10e. Oplossingen van saccharose, vergist met *S. cerevisiae* (persgist), gaven als resultaat:

Genomen: 1.41 1.53 2.19 2.25 2.70 1.23 2.13 1.50 1.59 1.59 mgr.
Gevonden: 1.72 1.62 2.25 2.35 2.53 1.34 2.16 1.70 1.62 1.75 mgr.
Genomen: 1.65 1.80 1.47 mgr.
Gevonden: 1.93 1.90 1.59 mgr.

11e. Maltosehydraatoplossingen, vergist met *S. cerevisiae* (persgist) gaven:

Gen.: 1.26 1.80 2.46 2.31 1.83 1.65 2.52 1.86 1.68 1.35 1.38 mgr.
Gev.: 1.38 1.72 2.32 2.32 1.72 1.52 2.42 1.66 1.55 1.30 1.51 mgr.

12e. Van eene oplossing, die bevatte: 3% glucosehydraat, 3% saccharose en 3% maltosehydraat, werden 3 gistingen ingezet en wel respectievelijk met *T. monosa*, *T. dattila* en *S. cerevisiae*. Daarbij ontstond uit 0,045 c.M³. oplossing met *T. monosa*: 0,326 c.M³., uit 0,045 c.M³. met *T. dattila*: 0,633 c.M³. en uit 0,043 c.M.³ met *S. cerevisiae*: 0,932 c.M³. koolzuur van 0° en 760 m.M. Daaruit laat zich dan berekenen, dat uit 1 c.M³. der oplossing respectievelijk

zouden gevormd zijn: 7,1; 14,1 en 21,7 c.M³. koolzuur. Dus waren er 7,1 c.M³. uit monosen (hier glucosehydraat), 7,0 c.M³. uit saccharose en 7,6 c.M³. uit maltosehydraat gevormd. Dit beteekent eene samenstelling: 3,1 % glucosehydraat, 2,7 % saccharose en 3,1 % maltosehydraat.

13e. Evenzoo vonden wij bij 2 andere bepalingen met oplossingen van dezelfde samenstelling:

2,85 % glucosehydraat; 3,2 % saccharose; 2,7 % maltosehydraat.
2,98 % „ 3,19 % „ 2,84 % „

De laatste 3 waarden zijn berekend uit de resultaten van in triplo verrichte analysen.

14e. Sap, geperst uit een schijfje sinaasappel werd met water verdund tot het 3-voudig volume en dit verdunde sap werd met de drie genoemde gisten vergist. Praktisch werd per c.M³. vloeistof met *T. dattila* en *S. cerevisiae* een zelfde hoeveelheid koolzuur gevonden, zoodat maltose afwezig was. De samenstelling van het onverdunde sap werd dan verder berekend als te zijn: 2,6 % monosen en 3,1 % saccharose.

15e. Nektar van *Nicotiana affinis* werd, na verdund te zijn tot het ongeveer 3-voudig volume, vergist met *S. cerevisiae*. Er werden 2 druppels uit één zelfde bloem in 2 platinabakjes opgevangen en daarin met water verdund (de wegingen geschiedden met een torsiebalans, welke tot 0,1 mgr. gevoelig aanwees). De twee afzonderlijke bepalingen leverden respectievelijk op: 33,9 % en 34,4 % suiker, berekend als hexose, in den onverdunden nektar.

Bij bestudeering der hier gepubliceerde cijfers zal blijken, dat in het algemeen zeer bevredigende uitkomsten met den microsaccharimeter worden verkregen. Daarbij heeft men te bedenken, dat suikerbepalingen ook langs chemischen weg bezwaarlijk met groote nauwkeurigheid zijn te verrichten, terwijl hier slechts met hoeveelheden van enkele milligrammen werd gewerkt. Voor de bestudeering van vele biologische vragen zal de hier bereikte nauwkeurigheid zeker voldoende zijn.

Laboratorium voor microscopische anatomie
der Technische Hoogeschool.

Delft, Juni 1915.

FIGURENVERKLARING DER PLAAT.

Figuur 1. Glasapparaat van den microsaccharimeter in doorsnede.
Figuur 2. Microsaccharimeter (het glasapparaat in het statief geklemd) in aanzicht.
Figuur 3. Doorsnede van het halsje van den microsaccharimeter, gevuld met kwikzilver in den stand der 1e aflezing.
Figuur 4. Nevenapparaat, te gebruiken voor het even hoog stellen der kwikniveau's.

Scheikunde. — De Heer v. ROMBURGH biedt eene mededeeling aan van Dr. A. W. K. DE JONG, Correspondent der Afdeeling: *„Inwerking van zonlicht op de kaneelzuren".*

Het voortgezette onderzoek heeft aangetoond, dat het eigenaardige gedrag van het kaneelzuur in vasten toestand onder de inwerking van het zonlicht, geweten moet worden aan de gemakkelijkheid waarmede het in den metastabielen vorm overgaat. Deze metastabiele vorm werd het eerst door O. LEHMANN [1]) in 1885 beschreven. Door ERLENMEYER JUN. is in de Berichte der D. C. G. en verder in de Biochemische Zeitschrift een zeer uitgebreid onderzoek naar het voorkomen van verschillende vormen van de kaneelzuren medegedeeld. Hij komt tot de conclusie, dat van het normale kaneelzuur 4 verschillende modificaties bestaan n.l. α- en β-Storaxkaneelzuur en α- en β-Heterokaneelzuur. Het kaneelzuur uit planten afkomstig bestaat, op 0,5 % Heterokaneelzuur na, uit Storaxkaneelzuur, terwijl het synthetische kaneelzuur een mengsel van ongeveer gelijke deelen Storax- en Heterokaneelzuur is. De α-zuren gaan door verhitting van hun waterige en ook verdund alcoholische oplossingen in de β-zuren over. In Ber. 39 blz. 1581, Ber. 42 blz. 509 en Biochem. Zeitschrift 34 blz. 355, worden nog andere omzettingen van de α- in de β-zuren, en omgekeerd, medegedeeld. Het kaneelzuur door mij gebruikt was Storaxkaneelzuur (denkelijk afkomstig van de cocasplitsingszuren; zie vorige mededeeling), daar het uit alcohol in de goed gevormde, dikke, prismatische kristallen van α-Storaxkaneelzuur zich afzonderde (in Ber. 42, blz. 504 vindt men de photographieën van de verschillende vormen). Bij het telkens omkristalliseeren uit alcohol van 95% onder verwarmen, hetgeen bij de vermelde proeven plaats had, wordt het α-Storaxkaneelzuur meer of minder in het β-zuur omgezet. Dit mengsel gaf bij belichten steeds α- en β-truxillzuur. Deze omzetting in β-zuur werd nog vergroot, doordat na het oplossen van het kaneelzuur in alcohol de oplossing door het bewegen van de schaal snel verdampt werd. Gevonden werd toch, dat wanneer men een alcoholische α-Storaxkaneelzuur-oplossing op een glazen plaat schenkt en door blazen den alcohol snel laat verdampen, zich alleen kristallen van β-Storaxkaneelzuur vormen. Deze kristallen gaven bij belichten alleen β-truxillzuur, terwijl de prismatische kristallen van α-Storaxkaneelzuur alleen α-truxillzuur gaven. Het fijn maken van de kristallen gaf geen verandering in de werking van het licht.

[1]) Ber. **43**, 461 (1910); GRAHAM OTTO's Lehrbuch der Chemie Bd. I, 3e Abth., blz. 57.

Uit het onderzoek is dus gebleken, dat α-Storaxkaneelzuur α-truxillzuur geeft bij belichten in vasten toestand, terwijl β-truxillzuur onder gelijke omstandigheden uit het β-Storaxzuur ontstaat.

Over het verband dat tusschen α- en β-Storaxkaneelzuur bestaat, weet men nog niets met zekerheid.

Het voorkomen van verschillend gekristalliseerde vormen van een stof kan in 't algemeen geweten worden aan polymerie, isomerie of polymorphie.

In 't eerste geval is de eene vorm een polymeer van de andere, bezit dus een dubbel of meervoudig moleculair gewicht, in het tweede geval is het moleculair gewicht gelijk, maar is de structuur van het molecule verschillend, terwijl in het laatste geval, waarbij het verschil alleen in den vasten toestand bestaat, en in de vloeistof en het gas verdwijnt, de rangschikking van de moleculen in het „Raumgitter" door sommigen als oorzaak van het verschil wordt aangenomen, terwijl anderen ook in dit geval chemisch verschil tusschen de vaste vormen mogelijk achten [1]).

Aan pogingen om het verband tusschen de verschillende vormen van de kaneelzuren vast te stellen, heeft het niet ontbroken.

Volgens Erlenmeyer Jun. [2]) zijn er 8 vormen van de kaneelzuren, n.l. 4 van het normale zuur en 4 die het allokaneelzuur als grondvorm hebben. De 4 eersten behooren 2 aan 2 bij elkander en deze paren zouden volgens Erlenmeyer verschillen in de benzolkern bezitten.

Onder de 4 allozuren vindt men behalve de 3 bekende zuren ook nog een triklien kaneelzuur genoemd, dat hij een paar malen gedurende zijn onderzoekingen aantrof, maar waarvan de vormingswijze nog geheel in 't duister ligt. Erlenmeyer ziet in de verschillende gekristalliseerde vormen verschillende chemische stoffen en tracht een verklaring van dit geval van isomerie te geven.

Heel gelukkig kan ik zijn poging, die hij zelf als een schets wenscht aangemerkt te zien, niet vinden.

Hij gaat tot de verouderde onderstelling terug, waarbij de eigenschappen van een dubbele binding door de aanwezigheid van een enkele binding en vrije affiniteiten of zooals men het ook wel uitdrukt onbezette affiniteitsplaatsen, verklaard worden. Vervolgens neemt hij aan, dat door draaiing van een van de 2 koolstoftetrae-

[1]) O. Lehman schrijft in „Die neue Welt der flüssigen Kristalle" 1911 blz. 81: „daraus folgt aber lediglich, dass diese chemischen Methoden nicht ausreichend sind, jede Verschiedenheit der Moleküle zu entdecken und dass man polymorphe Modifikationen nicht ohne weiteres als chemisch identisch betrachten darf."

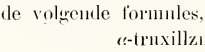
[2]) Biochem. Zeitschrift **35,** 149 (1911) en volgende.

ders, waartusschen de dubbele binding bestaat, 3 verschillende metastabiele vormen kunnen optreden, afhankelijk van de verschillende plaatsing van de groepen aan het eene koolstoftetraeder ten opzichte van die aan het andere. Op deze wijze komt hij tot 6 verschillende vormen, die alle in links- en rechtsdraaiende modificaties moeten kunnen voorkomen. Drie hiervan behooren tot het type van het normale kaneelzuur en drie tot dat van het allozuur.

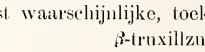
Tegenover deze voorstelling staat de meening van Bilmann [1]) dat de verschillen der allozuren aan trimorphie toegeschreven moeten worden, terwijl Ruber en Goldschmidt [2]) het voorkomen van α- en β-Storaxkaneelzuur als een typisch geval van dimorphie beschouwen.

De veranderingen die α- en β-Storaxkaneelzuur in het zonlicht ondergaan geven ons een kijk op het verschil dat tusschen deze zuren in den vasten toestand bestaat. De polymerisatieproducten van deze zuren zijn, zooals we zagen, α- en β-truxillzuur, waaraan men de volgende formules, als de meest waarschijnlijke, toekent.

α-truxillzuur



β-truxillzuur



Over de ligging van de groepen, ten opzichte van het vlak van den vierring, is niet veel bekend; voor β-truxillzuur is het meest waarschijnlijke, dat de COOH-groepen zich aan dezelfde zijde bevinden.

Uit deze structuurformules is duidelijk te zien, dat één molecule van deze truxillzuren uit 2 moleculen kaneelzuur ontstaat en dat de verschillende wijze, waarop de binding plaats heeft, aanleiding geeft tot het optreden van 2 truxillzuren.

Men moet dus aannemen, dat tusschen α- en β-Storaxkaneelzuur in vasten toestand een zoodanig verschil bestaat, dat het eerste door lichtinwerking een binding, als in α-truxillzuur voorkomt, alleen mogelijk maakt, terwijl het β-Storaxkaneelzuur zoodanig moet zijn, dat de binding als in β-truxillzuur aanwezig is, uitsluitend kan plaats hebben.

Een verschillende plaatsing van de groepen ten opzichte van elkander in het molecule, zooals Erlenmeyer doet om het verschil tusschen α- en β-kaneelzuur te verklaren, kan ons niet helpen, daar dan toch steeds voor elke formule de binding van 2 moleculen op zoodanige wijze kan plaats hebben, dat zoowel α- als β-truxillzuur kunnen ontstaan.

[1]) Ber. **42**, 184 (1909). Ber. 43, 569 (1910).

[2]) Ber. **43**, 461 (1910).

Neemt men echter aan, dat de ligging van de moleculen in de kristallen voor de twee zuren verschillend is, dan zou daarmede ook een verschillende binding door lichtinwerking kunnen gepaard gaan. Het verschillend gedrag van de zuren zou dus gezocht kunnen worden in een verschillende rangschikking van de moleculen in het „Raumgitter".

Behalve op deze wijze kan men ook nog de volgende hypothese stellen. Zooals bekend is [1]) bezitten de meeste, wellicht alle, organische zuren dubbelmoleculen in hydroxyl-vrije oplosmiddelen. De waarschijnlijkheid is dus zeer groot, dat in den vasten toestand minstens dubbelmoleculen voorkomen. Het verschil tusschen α- en β-Storaxkaneelzuur zou nu kunnen bestaan in de wijze waarop de enkele moleculen in het dubbelmolecule geplaatst zijn.

Het verschil tusschen deze twee voorstellingswijzen bestaat hierin, dat de eerste alleen verschil in den vasten toestand aanneemt, terwijl de tweede ook voor de oplossing verschil mogelijk maakt.

Het verder onderzoek zal moeten uitmaken welke voorstellingswijze met de feiten in overeenstemming is. Ik hoop hierop binnen kort uitvoerig terug te komen.

Scheikunde. — De Heer Holleman biedt een mededeeling aan van den Heer E. H. Büchner over: *„De viskositeit van colloïdale oplossingen"*.

(Mede aangeboden door den Heer S. Hoogewerff)

Een formule van Einstein legt verband tusschen de viskositeit eener vloeistof, waarin een groot aantal deeltjes zweven, en het relatieve, gezamenlijke volume dier deeltjes. Is de viskositeit der zuivere vloeistof z, die van de vloeistof, met de gesuspendeerde deeltjes erin z', en stelt verder v het volume der suspensie, v' het gezamenlijk volume der gesuspendeerde deeltjes voor, dan geldt

$$\frac{z'-z}{z} = 2{,}5\,\frac{v'}{v}$$

Deze formule is door Bancelin aan suspensies van guttegom getoetst met vrij bevredigend resultaat; alleen werd als factor niet 2,5, doch 2,9 gevonden. Neemt men de juistheid der formule aan, dan kan men omgekeerd uit viskositeitsmetingen het volume der in

[1]) Van 't Hoff, Vorlesungen über theoretische und physikalische Chemie, zweites Heft, blz. 52.

de vloeistof zwevende deeltjes berekenen. Bepaalt men dan het aantal dier deeltjes bijv. ultramikroskopisch, dan is zelfs het volume van één deeltje afzonderlijk te berekenen.

Toepassing dezer formule op colloïdale oplossingen zal ons inzicht in het wezen dezer systemen belangrijk kunnen verdiepen. Men kan eenigen twijfel opperen, of de onderstellingen door Einstein gedaan bij de afleiding der formule, wel voor colloïdale oplossingen, waarin de deeltjes zooveel kleiner zijn, doorgaan. Maar Einstein zelf heeft haar toegepast op suikeroplossingen en uit het resultaat in verband met bepalingen van den diffusiecoëfficient het getal van Avogadro berekend. Dat hij daarvoor op deze wijze $6{,}6.10^{23}$ vond, toont wel aan, dat de gedane suppositie niet ver van de waarheid zijn. Het is mij overigens gebleken, dat ook verscheidene waarnemingen over de viskositeit van gewone oplossingen aan dezelfde formule voldoen, gelijk ik in een uitvoeriger publicatie hoop aan te toonen. Er bestaat dus geen bezwaar, om de formule voor colloïdale oplossingen, die immers tusschen de gewone oplossingen en de suspensies of emulsies in staan — daarvan slechts door de grootte der „opgeloste" deeltjes verschillend — te gebruiken. Dat er over de waarde van den factor nog geen volkomen zekerheid heerscht, is voorloopig niet van groot belang. Het is mij er thans slechts om te doen, minstens qualitatief te laten zien, dat de deeltjes van het colloïd met een hoeveelheid van het oplosmiddel verbonden zijn. Om een voorbeeld te geven: de ultramikroskopisch zichtbare deeltjes in een ijzerhydroxydoplossing bestaan uit een aantal moleculen ijzerhydroxyd, plus een aantal moleculen water; als één geheel bewegen deze zich door de omringende vloeistof. Groote viskositeit moet dan toegeschreven worden aan groot volume der colloïddeeltjes, hetzij dat deze zelf zeer groot zijn, hetzij dat ze veel water addeeren. Hierbij zij erop gewezen, dat men voor de vergelijking van verschillende oplossingen de concentraties zal moeten uitdrukken in volumeprocenten, omdat volgens het hier ingenomen standpunt de viskositeit alleen van het volume der opgeloste deeltjes afhangt.

Ook bij gewone, moleculaire oplossingen kan men dit denkbeeld doorvoeren. Dat de viskositeit van oplossingen van electrolyten vaak betrekkelijk groot is, is in verband te brengen met de eigenschap der ionen, zich met water te verbinden of te omhullen, voor welk vermogen talrijke onderzoekers bewijzen van de meest verschillende kanten aangevoerd hebben. Dienovereenkomstig vertoonen die zoutoplossingen, wier ionen het minst tot hydraatvorming neigen, ook de kleinste viskositeit. Maar hierop wil ik heden niet verder ingaan.

Ik heb nog slechts van een tweetal stoffen metingen mee te deelen,

en wel van molybdeenblauw (Mo_3O_8?) en van ijzerhydroxyd. Bij 30° en 40° heb ik voor verschillende concentraties de viskositeit en de dichtheid der oplossingen bepaald. Daar deze voor beide temperaturen weinig uiteenloopen, volsta de mededeeling der uitkomsten bij 30°. In het volgend tabelletje beteekent z' de viskositeit, betrokken op water als eenheid, v' het daaruit volgens de formule $z' - 1 = 2{,}5\,\frac{v'}{v}$ afgeleide volume der deeltjes, waarbij $v = 1$ c.M.³ genomen wordt. Verder stelt c de concentratie der oplossingen voor, uitgedrukt in g per c.M.³. Als opgeloste stof beschouw ik het bij 100° gedroogde molybdeenblauw, resp. het ijzerhydroxyd: $Fe(OH)_3$. De concentratie der eerste oplossingen is bekend, omdat ze door afwegen gemaakt worden; die der tweede wordt jodometrisch bepaald, nadat het hydroxyd eerst in chloride omgezet is.

Molybdeenblauw				Ferrihydroxyd			
c	d'	z'	v'	c	d'	z'	v'
0.0199	1.014	1.042	0.017	0.014	1.011	1.034	0.014
0337	1.022	1.066	026	037	1.026	1.082	033
0511	1.034	1.091	036	074	1.051	1.192	077
0969	1.064	1.168	067				
1943	1.137	1.390	156				

Wij zien hieruit dadelijk, dat het volume der disperse deeltjes aanzienlijk grooter is, dan het zou moeten zijn, indien deze deeltjes slechts molybdeenblauw, resp. ferrihydroxyd bevatten. Het soortelijk gewicht van het gebruikte molybdeenblauw bepaalde ik op 3,1 bij 12°, dat van ferrihydroxyd is op ongeveer 4 te stellen. Het volume van 0,0511 g molybdeenblauw in vasten toestand is dus slechts 0,017 c.M.³, en hier wordt voor de opgeloste deeltjes 0,036 gevonden dus wel tweemaal zoo groot. Bij het ijzerhydroxyd is de verhouding nog grooter, en bereikt zij zelfs ongeveer 4. Met beslistheid moet hieruit besloten worden, dat de colloïddeeltjes zich met water omhullen of verbinden, en dat het hydroxyd méér water opneemt dan het molybdeenblauw. Al is reeds vaak gezegd, dat zulke disperse deeltjes wel uit colloïd en water zonden bestaan, het is, naar ik geloof, nog niet op zoo duidelijke wijze experimenteel aangetoond.

Men kan ook op iets andere wijze te werk gaan, en de dichtheid der deeltjes berekenen. Denken we ons weer een volume v der vloeistof, waarin deeltjes zweven met het gezamenlijk volume v' en de dichtheid D, welker totaalgewicht derhalve $v'D$ is. Zij verder d' de dichtheid van de oplossing en dus vd' haar gewicht. Merken we nu nog op, dat het volume van het „vrije" water, d. i. het niet aan de colloïddeeltjes gebondene $v-v'$ is en noemen we zijn dichtheid d, dan moet de formule gelden

$$v'D = vd' - (v-v')\,d.$$

$$D = \frac{v}{v'}(d'-d) + d.$$

En dus ook

$$D = \frac{2{,}5}{z'-1}(d'-d) + d.$$

Daar het soortelijk gewicht der oplossing toch al voor de viskositeitsmeting bepaald moet worden, is de berekening van het soortelijk gewicht der deeltjes gemakkelijk. Men vindt dan voor het molybdeenblauw 1,83 tot 1,93; voor het ferrihydroxyd 1,66 tot 1,8. Ook langs dezen weg wordt het duidelijk, dat de in de vloeistof zwevende deeltjes niet alleen uit de opgeloste stof bestaan kunnen, welker soortelijk gewicht immers 3 of 4 is, doch ook water moeten bevatten. Gelijk reeds opgemerkt, worden deze conclusies in hare qualitatieve waarde niet aangetast, wanneer blijken mocht, dat in plaats van $2{,}5\frac{v'}{v}$ bijv. $3\frac{v'}{v}$ geschreven moet worden; evenmin is dat het geval, wanneer we, hetgeen voor de meer geconcentreerde oplossingen wel noodig is, in EINSTEIN's formule ook de tweede macht van $\frac{v'}{v}$ invoeren.

Het reeds voorhanden materiaal aan viskositeitsmetingen hoop ik later uit het hier ingenomen gezichtspunt te beschouwen. Een voorloopig onderzoek voerde reeds tot merkwaardige uitkomsten, doch veel van hetgeen bekend is, is voor mijn doel niet bruikbaar; ik stel mij voor, door eigen metingen in de leemte te voorzien, en daarna de vele, zich hier voordoende vragen uitvoeriger te bespreken.

Anorg. Chem. Lab.
Universiteit van Amsterdam.

Scheikunde. — De Heer Holleman biedt eene mededeeling aan van den Heer F. E. C. Scheffer: *„Over de allotropie der ammoniumhaloïden"*. I.

(Mede aangeboden door den Heer J. D. van der Waals).

1. *Inleiding.* Er zijn in de literatuur, in het bijzonder in de kristallographische, een aantal verhandelingen te vinden, die ons tot de conclusie voeren, dat ammoniumchloride en ammoniumbromide in twee verschillende kristalvormen kunnen voorkomen. Zoo vond Stas [1]), dat de doorzichtige kristalmassa, die zich uit den damp van sublimeerend chloorammonium afzet, bij bekoeling van den wand van de buis lossspringt en ondoorzichtig wordt; tevens deelt hij mede, dat het specifiek gewicht van het doorzichtige en van het ondoorzichtige chloorammonium verschillend zijn. Hoewel Stas zich niet nader over deze verschijnselen uitlaat, zouden deze proeven reeds voldoende zijn om hier dimorphie te vermoeden. Merkwaardig is, dat het Stas blijkbaar gelukt schijnt te zijn het doorzichtige chloorammonium, dat volgens het bovenstaande bij gewone temperatuur onbestendig is, tot kamertemperatuur af te koelen, zonder dat de omzetting optreedt, te meer, omdat in de later verschenen verhandelingen voor deze mogelijkheid geen aanwijzingen te vinden zijn. Gossner [2]), die de sublimatieproef van Stas herhaalde, zegt, dat gewoonlijk reeds tijdens de sublimatie omzetting optreedt en de heldere kristallen slechts korten tijd houdbaar zijn.

Lehmann [3]) is de eerste geweest, die tot dimorphie concludeerde; hij trachtte dit te bewijzen door kristallisatieproeven van een mengsel van ammoniumchloride, bromide en jodide uit waterige oplossing. Bij geschikte keuze der concentraties gelukt het bij afkoeling eene kubische kristalsoort te verkrijgen, die bij verdere afkoeling transformeert in de bekende skeletten, die chloor- en broomammonium bij gewone temperatuur vertoonen. Het is duidelijk, dat alleen het optreden van eene *transformatie* de dimorphie van de halogeenzouten kan bewijzen; chloor- en broomammonium hebben immers bij gewone temperatuur skeletvorm, terwijl joodammonium in kubi kristalliseert. Uit eene oplossing, die een mengsel der zouten bevat, kunnen zich dus zoowel kubi als skeletten afscheiden. Volgens Lehmann zal de *transformatie* dan ook zóó moeten worden verklaard, dat meng-

[1]) Stas, Untersuchungen über die Gesetze der chemischen Proportionen u. s. w. übersetzt von Aronstein. S. 55 (1867).

[2]) Gossner, Zeitschr. f. Kryst. 38 110 (1903).

[3]) Lehmann, Zeitschr. f. Kryst. 10 321 (1885).

kristallen van het skelettype zich omzetten in kubische mengkristallen, waarbij dan tevens stofuitwisseling met de oplossing plaats zal hebben. Dat in mengsels van de drie zouten twee soorten van mengkristallen optreden, wordt tevens waarschijnlijk door de zeer groote kristallographische gelijkenis van NH_4Cl en NH_4Br en uit de beperkte mengbaarheid van NH_4Cl en NH_4J, die Gossner [1]) kon waarnemen.

Volgens Krickmeyer [2]) vertoonen NH_4Cl en KCl beperkte mengbaarheid. Groth [3]) sprak naar aanleiding van deze isodimorphie het vermoeden uit, dat de kristalvorm van het chloorammonium, die zich bij hoogere temperatuur kan vormen, met KCl isomorph zou zijn. Wallace [4]) wijst er in zijne verhandeling op, dat, indien dit vermoeden juist is, dit tot een zeer merkwaardige conclusie zou voeren. Daar KCl tot de pentagonikositetraëdrische symmetrieklasse behoort, zou dit ook het geval moeten zijn voor den bij gewone temperatuur onbestendigen vorm van het chloorammonium, dien ik voortaan den β-vorm wil noemen. Daar echter α-chloorammonium ook tot dezelfde symmetrieklasse behoort, zouden wij hier twee modificaties hebben met dezelfde kristallografische symmetrie. Dan zou men er m. i. toe gedwongen worden het verschil tusschen de twee modificaties te zoeken in een verschillenden bouw van het molecuul. Chloor- en broomammonium zouden dan zeer geschikte voorbeelden kunnen zijn voor toetsing van de theorie van de allotropie van Prof. Smits; volgens deze theorie wordt immers het verschijnsel van allotropie algemeen verklaard door de aanname van verschillende moleculsoorten. Bedenkt men, dat de bovengenoemde proeven van Lehmann waarschijnlijk maken, dat NH_4Cl en NH_4Br in NH_4J kunnen oplossen onder vorming van kubische mengkristallen en dat NH_4J waarschijnlijk pentagonikositetraëdrisch kristalliseert, dan zou men volgens dezelfde redeneering als boven eveneens tot de conclusie komen, dat α- en β-chloorammonium beide pentagonikositetraëdrisch zijn.

Eene geheel andere aanwijzing voor het bestaan van twee modificaties is door Prof. Zeeman en den Heer Hoogenboom [5]) gevonden. Bij het onderzoek van de dubbele breking van den chloorammoniumnevel in het electrisch veld bleek, dat deze verschillend teeken kan hebben en dat ook de omkeer in teeken van de breking geconstateerd kon worden. Deze verschijnselen worden verklaard door de aanname,

[1]) Gossner, Zeitschr. f. Kryst. **40**. 70 (1905).

[2]) Krickmeyer, Zeitschr. f. physik. Chemie. **21**. 72 (1896).

[3]) Groth, Chem. Kristall. I. 167.

[4]) Wallace, Centralblatt für Mineralogie u. s. w. 1910 S. 33.

[5]) Zeeman en Hoogenboom, Deze Verslagen **20**. 570 en 921 (1911/12); **21**. 188 (1912/13).

dat de breking van positief en negatief teeken respectievelijk toekomt aan de twee chloorammoniummodificaties.

De bovengenoemde proeven bewijzen, dat chloorammonium in twee modificaties voorkomt, maar of wij hier met enantiotropie of monotropie te maken hebben kan uit het bovenstaande niet worden afgeleid.

WALLACE [1]) heeft echter in den laatsten tijd aangetoond, dat NH_4Cl en NH_4Br enantiotroop zijn. Uit afkoelingskrommen vond hij de overgangspunten resp. bij **159°** en **109°**. Met behulp van het LEHMANN'sche Verhittingsmikroskoop kon hij de omzetting direct waarnemen en ook leverden dilatometrische bepalingen eene bevestiging dezer uitkomsten. Bij NH_4J kon geen overgang waargenomen worden.

2. De vraag, of chloorammonium allotropie vertoont, is van belang in verband met de bekende proef van JOHNSON [2]), volgens welke droog en eenigszins vochtig chloorammonium denzelfden dampdruk hebben, hoewel in het eerste geval de gedeeltelijke dissociatie van den damp in ammoniak en zoutzuur uitblijft. Prof. ABEGG, in wiens laboratorium deze proeven werden uitgevoerd, beschouwde dit feit als in strijd met onze inzichten in chemische evenwichtsverschijnselen [3]). Bij de bespreking dezer proeven heb ik vroeger aangetoond, dat de proef van JOHNSON tot de conclusie voert, dat de thermodynamische potentialen van den vasten stof in drogen en vochtigen toestand verschillend zijn [4]); ik heb het toen echter niet gewaagd eene verklaring van dit verschil in thermodynamische potentiaal te geven; vooral omdat mij het voorkomen van allotropie bij NH_4Cl toen niet bekend was en al ware NH_4Cl ook allotroop, het verband met de proef van JOHNSON nog een afzonderlijk bewijs zou behoeven. Bovendien leek mij de mogelijkheid niet uitgesloten, dat door de aanwezigheid van een weinig water als katalysator de entropie eene wijziging zou ondergaan [5]). Vóór het verschijnen mijner dissertatie had Prof. WEGSCHEIDER, geleid door weinig afwijkende beschouwingen er op gewezen, dat de verklaring van JOHNSON's proef o.a. gevonden zou kunnen worden door de aanname van twee modificaties van het chloorammonium [6]). Toen ik nu het stuk van WALLACE leerde kennen en daaruit vernam, dat chloorammonium enantiotropie vertoont,

[1]) WALLACE l. c.

[2]) JOHNSON, Zeitschr. f. physik. Chemie **61**. 457. (1908).

[3]) ABEGG, Zeitschr f. physik. Chemie. **61**. 455 (1908).

[4]) SCHEFFER, Dissertatie Amsterdam 1909. Zeitschr. f. physik. Chem. **72**. 451. (1910).

[5]) KOHNSTAMM en SCHEFFER, Deze Verslagen. **19**. 894 (1910/11).

[6]) WEGSCHEIDER, Zeitschr. f. physik. Chemie. **65**. 97 (1908).

heb ik in verband met het bovenstaande gemeend de mogelijkheid van de verklaring, welke Prof. Wegscheider als de meest waarschijnlijke noemde, te kunnen onderzoeken. Allereerst heb ik daartoe de proeven van Wallace herhaald; reeds bij de eerste thermische bepaling bleek mij, dat werkelijk NH_4Cl enantiotroop is, maar dat de overgangstemperatuur merkbaar moest afwijken van de waarde, welke door Wallace opgegeven wordt. In het onderstaande wil ik beginnen met eene beschrijving der proeven, welke ik heb uitgevoerd om het overgangspunt van het chloorammonium zoo nauwkeurig mogelijk vast te leggen.

3. *Thermische bepaling van het overgangspunt van chloorammonium.*
Een reageerbuis met chloorammoniumkristallen werd in een oliebad op ongeveer 200° verwarmd en daarna in eene wijdere buis op watten geplaatst. Waarneming der temperatuur telkens na halve minuten leverde bij ongeveer 174° een temperatuurstilstand. Bracht ik een buis van kamertemperatuur in het oliebad van 200°, weer in een luchtmantel, dan bleek de temperatuur-tijdlijn bij ongeveer 187° een horizontaal gedeelte te vertoonen. Herhaling van deze proeven bij lagere temperatuur van het oliebad en bij gebruik van een tweede oliebad voor de afkoelingskrommen leverde slechts weinig verandering in de stilstandstemperatuur. Uit deze waarnemingen moeten wij dus afleiden, dat chloorammonium een overgangspunt bezit tusschen **174**° en **187**° en dat bij afkoeling de temperatuur te laag en bij verwarming te hoog gevonden wordt, doordat de omzetting der modificaties bij het overgangspunt te langzaam gaat om de toegevoerde warmte direct te verbruiken en de afgevoerde warmte direct terug te leveren. Nauwkeuriger was het overgangspunt door deze vertraging in de omzetting niet te bepalen. Wel leverden deze proeven mij de conclusie, dat de temperatuur van **159**°, welke Wallace voor het overgangspunt opgeeft, beduidend te laag is.

4. *Dampdrukmetingen.*
Uit de waarnemingen van den dampdruk van vast chloorammonium volgt door extrapolatie, dat het opsporen van de overgangstemperatuur door waarneming van eene discontinuïteit in de dampdruklijn eene buitengewoon nauwkeurige drukmeting zou vereischen; de druk bij 180° bedraagt slechts enkele millimeters kwik.

Ik heb daarom getracht eene discontinuïteit te vinden in de driephasenlijn SLG van het systeem NH_4Cl– H_2O. Meet men immers de dampdrukken der verzadigde oplossingen, dan zal, als althans de vaste stof geen water in merkbare hoeveelheden in zich opneemt,

de overgangstemperatuur onveranderd blijven. De dampdrukmetingen, uitgevoerd met behulp van Cailletetbuis en luchtmanometer volgens de bekende methode, leverden bij de nauwkeurigheid van ca. $^1/_{20}$ atm. geen met zekerheid waarneembare knik. Daar ik evenwel deze dampdrukmetingen voor de bepalingen van § 5 noodig heb, heb ik enkele der gevonden drukkingen in tabel 1 opgenomen.

TABEL 1.

Temperatuur	Druk (in atmosferen)	Temperatuur	Druk (in atmosferen)
160.0	3.25	185.7	5.4
164.9	3.6	189.1	5.8
171.2	4.1	194.5	6.4
176.9	4.6	198.9	6.9
182.5	5.1	199.6	7.0

5. *Oplosbaarheidsbepalingen van chloorammonium in water bij temperaturen tusschen* 160° *en* 205°.

Eene andere methode voor de bepaling van het overgangspunt vindt men in de bepaling van de discontinuïteit in den vloeistoftak van bovengenoemde driephasenlijn SLG in het systeem NH_4Cl—H_2O. Het is bekend, dat de vloeistofpunten slechts bij benadering direct met behulp van toegesmolten buizen bepaald kunnen worden. In een vloeistofpunt kan immers het stofmengsel totaal als vloeistofphase bestaan, die juist verzadigd is aan vaste stof, terwijl de druk juist gelijk is aan die van den damp, die met de vloeistofphase zou kunnen coëxisteeren. Neemt men nu in een buisje het verdwijnpunt der kristallen waar, dan bepaalt men het vloeistofpunt van een mengsel, dat aangegeven wordt door de samenstelling van de vloeistof bij het verdwijnen van de laatste kristallen; men moet zich daarbij den damp dus verwijderd denken. Het is duidelijk, dat men de afgewogen hoeveelheden dus moet corrigeeren voor de hoeveelheid stof, die zich bij het verdwijnpunt in de dampphase bevindt. Daartoe moeten volume en druk van den damp bekend zijn. Bij de waarneming van het verdwijnpunt werd daartoe de stand van den meniscus met een schrijfdiamant op de buis aangegeven. Het volume van den damp, die hier practisch uit water bestaat, daar de dampdruk van NH_4Cl bij alle waargenomen temperaturen verwaarloosbaar is, werd dan na opensnijden van de buis met water uit een buret

uitgemeten. De druk kon uit tabel I worden afgelezen en de waterhoeveelheid in den damp kon dan met behulp van de wetten van BOYLE en GAY-LUSSAC berekend worden. Deze berekening is natuurlijk wegens de afwijking van de gaswetten niet geheel nauwkeurig, maar daar de correctie klein is, is deze methode van bepaling voor dit doel wel nauwkeurig genoeg. Het is natuurlijk wel zaak de dampruimte zoo klein mogelijk te nemen.

De buizen werden eerst met chloorammonium gevuld en gewogen; daarop werd uit een buret eene bepaalde hoeveelheid gedistilleerd water toegevoegd, die door herhaald opwarmen en afkoelen door de capillair, die buis en steel verbond, in de buis gebracht werd. De buis (van verbrandingsglas) werd dan in de lichtgas-zuurstofvlam dichtgesmolten en weer gewogen. De bepalingen, welke in tabel 2 door kruisjes zijn aangegeven, zijn uitgevoerd in buizen van 25 tot 30 gram; deze werden tot in halve milligrammen gewogen. Bij de latere bepalingen werd het gewicht van de buizen van ongeveer 15 gram tot in tienden van milligrammen bepaald. Daar de weging van de buizen door het groote oppervlak gemakkelijk fouten kan veroorzaken, meen ik aan de bepalingen, welke met kruisjes zijn aangegeven, minder waarde te moeten hechten dan aan de overige. In de tweede en derde kolom van tabel 2 vindt men de afgewogen hoeveelheid stof; de vierde kolom geeft de waargenomen verdwijnpunten, die bepaald werden in een oliebad, dat electrisch verwarmd werd met 220 Volt wisselstroom, die door inschakelen van gloeilampen geregeld werd. Voor gelijkmatigheid der temperatuur in het oliebad werd door snel roeren zorg gedragen. In de vijfde kolom zijn de volgens boven aangegeven methode berekende waterhoeveelheden in den damp bij het verdwijnpunt opgenomen; de zesde kolom bevat de gecorrigeerde hoeveelheid water; de zevende de hoeveelheid grammen NH_4Cl op 100 gram water in de aan gas en vast verzadigde vloeistof. Eindelijk levert de achtste kolom de waarde voor $-\log x$, waarin x het aantal molen NH_4Cl voorstelt, dat in één mol van het mengsel aanwezig is. x is dus gegeven door:

$$x = \frac{\frac{g}{M_{NH_4Cl}}}{\frac{g}{M_{NH_4Cl}} + \frac{100}{M_{H_2O}}} = \frac{g}{g + 297.0},$$

waarin g de getallen van de zevende kolom voorstelt.

Om de discontinuïteit in de oplosbaarheidslijn onder dampdruk zoo duidelijk mogelijk te voorschijn te brengen heb ik niet de oplosbaarheid als functie van de temperatuur beschouwd, maar heb ik,

geleid door de theoretische uitdrukking voor de oplosbaarheidslijn in haar meest eenvoudige gedaante :

$$log\ x = \frac{a}{T} + b\ ,$$

de waarden van $log\ x$ en $\frac{1}{T}$ berekend (achtste en negende kolom van

TABEL 2.

Verdwijnpunten van de vaste stof in NH_4Cl—H_2O mengsels
$M_{NH_4Cl} = 53.50$; $M_{H_2O} = 18.016$.

N°.	Gewicht		t	Gewicht water in damp	Gewicht water (corr.)	Grammen NH_4Cl op 100 Gram H_2O (g)	$-log\ x$	$10^3 \frac{1}{T}$
	NH_4Cl	H_2O						
1	1942.8	1539.8	162.9	1.0	1538.8	126.2^6	0.5253^4	2.294^1
2 ×	1634.0	1271.0	165.65	3.5	1267.5	128.9^1	0.5190^6	2.279^7
3	2463.4	1853.7	169.5	0.9	1852.8	132.9^5	0.5097^3	2.259^9
4	2293.8	1696.0	172.0	1.9	1694.1	135.4^0	0.5042^7	2.247^2
5	2444.7	1748.0	176.1	1.7	1746.3	139.9^9	0.4943^7	2.226^7
6 ×	1638.0	1163.5	177.2	4.0	1159.5	141.2^7	0.4916^9	2.221^2
7	2087.1	1464.6	178.55	3.0	1461.6	142.7^9	0.4885^5	2.214^6
8	2189.5	1533.6	178.95	3.1	1530.5	143.0^6	0.4879^9	2.212^6
9 ×	1399.0	961 5	181.05	3.5	958.0	146.0^3	0.4819^9	2.202^4
10 ×	1424.0	973.0	181.75	4.5	968.5	147.0^3	0.4800^0	2.199^0
11	2479.5	1695.2	182.2	0.6	1694.6	146.3^2	0.4814^2	2.196^8
12 ×	1838.0	1246.0	183.05	3.5	1242.5	147.9^3	0.4782^3	2.192^8
13 ×	1917.5	1285.5	184.55	3.5	1282.0	149.5^7	0.4750^5	2.185^5
14 ×	1621.5	1070.0	187.3	4.0	1066.0	152.1^1	0.4701^9	2.172^5
15	2309.9	1520.2	187.9	1.2	1519.0	152.0^7	0.4702^7	2.169^7
16 ×	1525.0	998.5	189.1	5 0	993.5	153.5^0	0.4675^8	2.164^0
17	2169.6	1409.5	190.15	2.0	1407.5	154.1^5	0.4663^8	2.159^1
18	2336.1	1505 8	191,7	1.7	1504.1	155.3^1	0.4642^4	2.151^9
19	2510.4	1592.4	194.7	2.7	1589.7	157.9^1	0.4595^2	2.138^1
20	2421.1	1502.2	199.1	2.4	1499.8	161.4^3	0.4532^9	2.118^2
21	2556.6	1574.0	200.5	2.1	1571.9	162.6^4	0.4511^9	2.111^9
22	2246.2	1351.5	205.0	4.4	1347.1	166.7^4	0.4442^3	2.092^0

tabel 2) en deze als ordinaat en abscis in de graphische voorstelling (fig. 1) aangegeven. Daar het temperatuurtraject hier klein is, ver-

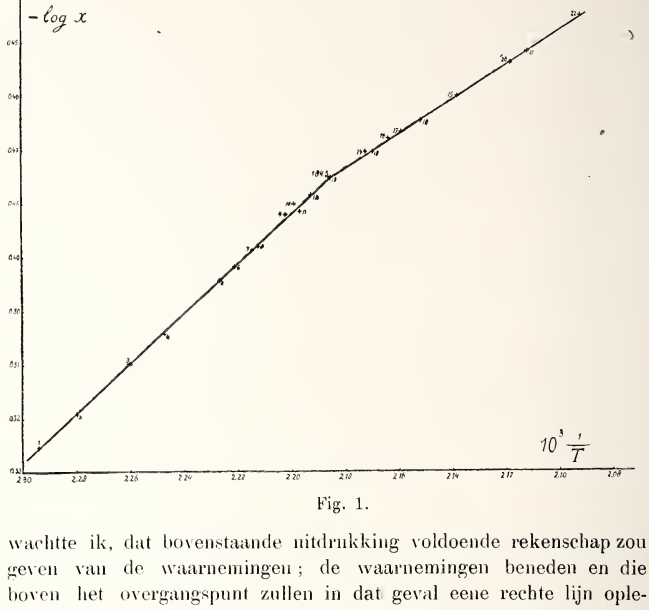


Fig. 1.

wachtte ik, dat bovenstaande uitdrukking voldoende rekenschap zou geven van de waarnemingen; de waarnemingen beneden en die boven het overgangspunt zullen in dat geval eene rechte lijn opleveren. Uit de graphische voorstelling blijkt, dat werkelijk door de waargenomen punten twee rechte lijnen getrokken kunnen worden, zóó dat de afwijkingen onregelmatig aan beide zijden dezer lijnen optreden; tevens is bij het trekken dezer lijnen rekening gehouden met de waarschijnlijk geringere nauwkeurigheid der eerste bepalingen. Ik heb uit de graphische voorstelling de waarden van a en b voor beide lijnen berekend; de vergelijkingen van de getrokken lijnen zijn:

$$-\log x = \frac{464.5}{T} - 0.5400 \text{ (beneden het overgangspunt) en}$$

$$-\log x = \frac{327.8}{T} - 0.2412 \text{ (boven het overgangspunt).}$$

Om een indruk te krijgen van de grootte der experimenteele fouten heb ik in tabel 3 de volgens bovenstaande uitdrukkingen berekende waarden van g vergeleken met de waarden van de zevende

kolom van tabel 2. Het zal uit de laatste kolom van tabel 3 duidelijk zijn, dat de overeenstemming bevredigend is; de maximale fout in de waarde van y bedraagt $5^0/_{00}$; bij 14 van de 22 waarnemingen is de afwijking zelfs kleiner dan $1^0/_{00}$.

TABEL 3.

Nº.	t	Aantal grammen NH_4Cl op 100 Gram H_2O.		Fout.
		berekend	gevonden	
1	162 9	126.1^5	126.2^6	$+0.1^1$
2 ×	165.65	128.9^5	128.9^1	-0.0^4
3	169.5	132.9^5	132.9^5	0.0
4	172.0	135.6^1	135.4^0	-0.2^1
5	176.1	140.0^3	139.9^9	-0.0^4
6 ×	177.2	141.2^4	141.2^7	$+0.0^3$
7	178.55	142.7^3	142.7^9	$+0.0^6$
8	178.95	143.1^7	143.0^6	-0.1^1
9 ×	181.05	145.5^2	146.0^3	$+0.5^1$
10 ×	181.75	146.3^1	147.0^3	$+0.7^2$
11	182.2	146.8^2	146.3^2	-0.5^0
12 ×	183.05	147.7^8	147.9^3	$+0.1^5$
13 ×	184.55	149.4^8	149.5^7	$+0.0^9$
14 ×	187.3	151.7^2	152.1^1	$+0.3^9$
15	187.9	152.2^1	152.0^7	-0.1^4
16 ×	189.1	153.1^9	153.5^0	$+0.3^1$
17	190.15	154.0^6	154.1^5	$+0.0^9$
18	191.7	155.3^3	155.3^1	-0.0^2
19	194.7	157.8^2	157.9^1	$+0.0^9$
20	199.1	161.5^2	161.4^3	-0.0^9
21	200.5	162.7^0	162.6^4	-0.0^6
22	205.0	166.5^4	166.7^4	$+0.2^0$

Berekent men het snijpunt der beide lijnen, dan vindt men voor de overgangstemperatuur **184.5°**. Deze waarde kan m.i. slechts enkele tienden van graden van het werkelijke overgangspunt afwijken.

Bij deze proeven was het overgangspunt niet direct optisch te

bepalen; een verschil in het uiterlijk der kristallen boven en beneden het overgangspunt heb ik slechts een enkele keer gemeend te kunnen waarnemen.

6. *Thermische bepaling van het overgangspunt van chloorammonium met behulp van katalysatoren.*

Na de bepaling van het overgangspunt uit de oplosbaarheden in water heb ik de oorspronkelijke thermische bepalingen weder opgevat en heb ik getracht katalysatoren te vinden, die de vertraging in de omzetting bij het overgangspunt kunnen opheffen. Ik heb daartoe gezocht naar stoffen, die bij het overgangspunt vloeibaar zijn en waarvan verwacht kon worden, dat ze met chloorammonium niet of slechts weinig reageeren. Het aantal der daartoe bruikbare stoffen is niet groot; glycerine is voor dit doel zeer geschikt. Eene hoeveelheid chloorammonium werd in een mortier gelijkmatig met enkele druppels glycerine bevochtigd en in een reageerbuis overgebracht. Door plaatsen in een oliebad boven het overgangspunt en daarna in een bad beneden dit punt heb ik een reeks opwarmings- en afkoelingskrommen bepaald, waarvan de meest bruikbare voorbeelden in de graphische voorstelling (fig. 2) te zien zijn. Dalend werd **183.7°**, stijgend

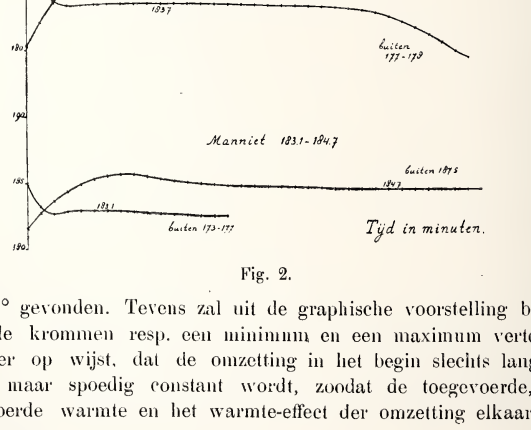


Fig. 2.

184.7° gevonden. Tevens zal uit de graphische voorstelling blijken, dat de krommen resp. een minimum en een maximum vertoonen, wat er op wijst, dat de omzetting in het begin slechts langzaam gaat, maar spoedig constant wordt, zoodat de toegevoerde, resp. afgevoerde warmte en het warmte-effect der omzetting elkaar compenseeren.

Een tweede paar krommen, waarbij manniet als katalysator dient, levert slechts weinig meer uiteenliggende waarden. Ook van enkele andere gebruikte stoffen zijn de resultaten in tabel 4 aangegeven.

TABEL 4.

Katalysator	Dalend (max.)	Stijgend (min).
Glycerine	183.7	184.7
Manniet	183.1	184.7
Resorcine	183.3	185.4
Paraffine	179.9	185.75
Diphenylamine	179.95	186.3

Het is duidelijk, dat de katalysatoren de vertraging in de omzetting van de vaste stof in meerdere of mindere mate opheffen en dat dit vooral bij glycerine en manniet het geval is, waar de grenzen vóór het overgangspunt van 13° (zie § 3) tot 1°, resp. 1°,6 zijn ingekrompen. Tevens blijkt, dat de vertraging in de omzetting zonder katalysatoren bij opwarmen veel kleiner is dan bij afkoelen. Stelt men zich voor, dat ook bij het gebruik van katalysatoren dit verschil in vertraging relatief blijft bestaan, dan zou het overgangspunt bij de proef met glycerine op **184.5°**, bij die met manniet op **184.4°** berekend worden in volkomen overeenstemming met de proeven van § 5.

7. De proeven van § 5 en 6 leveren dus het resultaat, dat het overgangspunt van chlooramnonium met eene mogelijke fout van enkele tienden van graden vastgesteld is op **184.5°**. De waarde, welke door Wallace aangegeven werd (zie § 1) is dus ruim 25° te laag.

8. *Demonstratie van de allotropie van chlooramnonium.* De overgang van den β- in den α-vorm kan niet gedemonstreerd worden door kristallisatie eener waterige oplossing onder atmosferischen druk, daar het overgangspunt te ver boven het kookpunt ligt, zoodat de β-kristallen ook niet metastabiel uit deze oplossingen verkregen kunnen worden. Ik heb daarom getracht den overgang voor demonstratie geschikt te maken door kristallisatie uit een ander oplosmiddel. De proeven van § 6 deden mij vermoeden, dat glycerine hiervoor bruikbaar zou zijn. Dampt men op een objectglas een bij gewone temperatuur verzadigde oplossing tot beginkristallisatie in en legt men daarna het objectglas onder het microscoop, dan kan men duidelijk de in de hitte afgescheiden kubi waarnemen. Na eenigen tijd treedt dan eene transformatie op, die zich door de vaste massa voortplant

en gelijktijdig ziet men uit de kubi kristalskeletten van den bekenden vorm te voorschijn komen. Ik heb dezen overgang door microscopische projectie op het laatste Natuur- en Geneeskundig Congres kunnen demonstreeren. De demonstratie is nog gemakkelijker uit te voeren met broomammonium, daar het overgangspunt hier bij nog lager temperatuur ligt, hetgeen ik in eene volgende verhandeling zal aantoonen. De verschijnselen zijn bij chloor- en broomammonium volkomen dezelfde.

9. *Allotropie of isomerie.* De verschijnselen, welke verklaard worden door de aanname van meerdere moleculsoorten, worden in de literatuur door een groot aantal namen aangeduid. Tot deze verschijnselen zal vaak, zoo niet altijd, ook het voorkomen van een stof in meerdere vaste phasen gerekend moeten worden. In de organische chemie hebben wij immers vele voorbeelden van stoffen, die in twee of meer vaste toestanden kunnen voorkomen, waaraan verschillende moleculairstructuur toegekend wordt (tautomerie, desmotropie). Ook voor het chloorammonium besprak ik in § 1 eene aanwijzing voor het optreden van twee moleculsoorten.

Een rationeele verzamelnaam voor het voorkomen van meerdere moleculsoorten en van méér dan één vaste phase is echter nog niet ingeburgerd en toch lijkt dat zeer wenschelijk. Het voordeel ligt hierin, dat voor beide verschijnselen algemeene thermodynamische betrekkingen (voor homogene en heterogene evenwichten) gelden, die dus onafhankelijk zijn van de fijnere verschillen in structuur der moleculen. Thermodynamisch zijn immers desmotropie, tautomerie, isomerie, metamerie, allelotropie, pseudomerie enz. enz. volkomen gelijkwaardig, voorzoover ze althans resp. op homogene of heterogene toestanden betrekking hebben. Gaat men na, welke der gebruikelijke benamingen voor verzamelnaam geschikt is, dan komen daarvoor m.i. alleen allotropie en isomerie in aanmerking. Het woord isomerie is echter al vrijwel algemeen gebruikelijk voor het voorkomen van moleculen van gelijk molecuulair gewicht, die alleen in bindingswijze verschillen. Tegen het gebruik van allotropie als verzamelnaam bestaan m.i. geen bezwaren. Dit woord wordt gewoonlijk alleen gebruikt, als elementen in meer dan één vasten toestand voorkomen; dat dit woord ook voor verbindingen zou worden gebruikt is slechts voordeel, want er is geen enkele reden een essentieel verschil voor het verschijnsel bij elementen en verbindingen aan te nemen. Bovendien vindt men allotropie reeds meermalen ook voor verbindingen gebruikt; tevens vindt men het reeds toegepast voor niet-vaste toestanden; zoo wordt zuurstof dikwijls allotroop

genoemd, indien men doelt op het voorkomen van zuurstof als ozon en gewone zuurstof.

Waarom zou men dan algemeen het optreden van verschillende molecuulsoorten niet door allotropie aanduiden? In deze beteekenis werd het reeds door Prof. Smits bij zijne theoretische beschouwingen gebruikt. Rationeel is dan het optreden van twee of meer vaste toestanden *phasen-allotropie*, het optreden van meerdere molecuulsoorten *moleculair-allotropie* te noemen. Phasenallotropie zal dan blijkens het bovenstaande dikwijls, zoo niet altijd, zijn grond vinden in moleculairallotropie. [1])

Bij chloorammonium is van structuur en grootte der moleculen in vasten toestand niets bekend. Dit rechtvaardigt in verband met het bovenstaande m.i. voldoende de keuze van den titel dezer verhandeling.

Anorganisch Chemisch Laboratorium der Universiteit Amsterdam.

Scheikunde. — De Heer van der Waals biedt een mededeeling aan van den Heer A. Smits: *„Moleculair-Allotropie en Phasen-Allotropie in de Organische Chemie".*

(Mede aangeboden door den Heer P. Zeeman).

1. *Overzicht van organische pseudostelsels.*

Het optreden van een stof in twee of meer gelijksoortige phasen heb ik met den naam *phasen-allotropie* aangegeven, terwijl het voorkomen van verschillende molecuulsoorten van eenzelfde stof, met den naam van *moleculair-allotropie* werd aangeduid. Zooals bekend mag worden ondersteld is een der gevolgtrekkingen, waartoe de theorie der allotropie voert, deze, dat phasen-allotropie haar grond vindt in moleculair-allotropie.

Het gebied, waarop het bestaan van moleculair-allotropie het gemakkelijkst is aan te toonen, is het gebied der organische chemie, en dit feit meen ik daaraan te moeten toeschrijven, dat de omzettingssnelheid tusschen de verschillende molecuulsoorten, die het verschijnsel van isomerie of polymerie vertoonen, in de organische chemie over het algemeen veel geringer is dan in de anorganische; bij organische stoffen schijnt zij zelfs in vele gevallen niet waarneembaar te zijn. De stoffen, waarbij dit echter wel het geval is, en die men vroeger

[1]) Smits. Zeitschr. f. physik. Chemie. **89**. 257 (1915).

met den naam van tautomeren heeft aangegeven, zijn tot heden betrekkelijk klein in aantal, doch ongetwijfeld zal dit aantal toenemen, naarmate het experiment wordt verfijnd.

Het ligt voor de hand, dat een toetsing van de theorie der allotropie het gemakkelijkst uit te voeren zal zijn op het gebied der organische chemie, doch aan den anderen kant is een toetsing op anorganisch gebied, vooral bij elementen, wetenschappelijk interessanter.

Het onderzoek wordt dan ook zoowel op anorganisch als organisch gebied voortgezet, en het doel van deze mededeeling is te wijzen op het reusachtig veld van onderzoek, dat zich op organisch gebied voor een studie in deze richting voor ons opent.

Bancroft [1]) heeft voor het eerst bij de studie van stelsels van organische stoffen, die in twee verschillende vormen kunnen optreden, den invloed van den tijd in rekening gebracht. Bij deze beschouwing kwam hij tot *drie* gevallen.

1. Het tijdselement vervalt doordat het (innerlijk) evenwicht zich practisch oogenblikkelijk instelt.

2. De instelling van het (innerlijk) evenwicht geschiedt zóó langzaam, dat zoogenaamde „valsche evenwichten" optreden, voor welk geval Bakhuis Roozeboom [2]) verschillende T,X-figuren afleidde.

3. Het (innerlijk) evenwicht stelt zich met een zoodanige snelheid in, dat het stelsel zich bij snel werken binair, doch bij langzaam werken unair gedraagt.

De stoffen, die tot de laatste groep behooren, en hun aantal is vooral op organisch terrein ongetwijfeld enorm groot, leveren een in hooge mate loonend onderzoekingsmateriaal op.

Bancroft was de eerste, die in het door Zincke [3]) onderzochte *dichloorstilbeen* een pseudobinair stelsel ontdekte en zijn gedrag verklaarde. Zincke had gevonden, dat wanneer de hoogstsmeltende vorm langen tijd in gesmolten toestand werd gehouden, (200°) er een stolpuntsverlaging van 192° tot 160° optrad, hetgeen zooals Bancroft aangaf daaraan moest worden toegeschreven, dat de stof zich bij 200° in (innerlijk) evenwicht had gesteld, waarbij de moleculen van den eenen vorm zich ten deele in die van den anderen hadden omgezet.

Onder de organische stoffen, die in verschillende isomere vormen kunnen voorkomen, treft men volgens de literatuur in zéér vele gevallen smeltpuntsveranderingen aan, die aan een omzetting in de richting van het innerlijk evenwicht of aan een vertraging der innerlijke evenwichtsinstelling zullen moeten worden toegeschreven.

[1]) Journ phys. Chem. **2**. 143 (1898).
[2]) Z. f. phys. Chem. **28**. 289 (1899).
[3]) Lieb. Ann. **198**. 115 (1879).

Vooral de groep der *oximen* levert verscheidene voorbeelden op. In dit opzicht is in de eerste plaats te noemen *acetaldoxim* door Dunstan en Dymond [1]) bestudeerd en later door Carveth [2]) nader onderzocht.

Dan kan genoemd worden *benzaldoxim*, waarvan de eerste gegevens afkomstig zijn van Beckmann [3]), de ontdekker der isomere omzettingen dezer lichamen. Deze stof werd nader onderzocht door Cameron [4]), wiens resultaten later door de studie van Schoevers [5]) zijn gecontroleerd en verbeterd. Carveth [6]) onderzocht ook nog een ander oxim n.l. *p. anisoldoxim*, waarvan Beckmann [7]) eveneens twee isomeren gevonden had.

Een zéér belangrijke stof is het *benzilorthocarbonzuur*, waarvan Graebe en Juillard [8]) twee duidelijk verschillende gekristalliseerde producten vonden, de eene wit, de andere geel.

Terwijl enantiotropie in de anorganische chemie een zéér veel voorkomend verschijnsel is, vindt men dit verschijnsel in de organische literatuur slechts uiterst zelden vermeld. Ongetwijfeld zou men verkeerd doen te meenen, dat hieruit moet worden afgeleid, dat het verschijnsel van enantiotropie op organisch gebied zich werkelijk alleen bij groote uitzondering voordoet. Veeleer moet deze omstandigheid ten eerste hieraan worden toegeschreven, dat door de kleine omzettingssnelheid tusschen de verschillende molecuulsoorten van organische stoffen, het verschijnsel van enantiotropie zich veel minder gemakkelijk aan ons openbaart, en in de tweede plaats, doordat een nauwkeurig systematisch onderzoek in deze richting ten eenen male ontbreekt.

Van *benzilorthocarbonzuur* is het echter bekend, dat het enantiotroop is. Soch [9]) heeft dit n.l. met zekerheid vastgesteld, en het onderzoek van Graebe [10]) aanmerkelijk uitgebreid.

Een groote zéér belangrijke groep van allotrope stoffen met duidelijke transformatie hebben wij verder in de *keto* en *enol-verbindingen*.

Wolf [11]) wijdde een onderzoek aan *formylphenylazijnester*, waarvan

[1]) Journ. chem. Soc. **61**, 470 (1892); **65**, 206 (1894).
[2]) Journ. phys. chem. **2**, 159 (1898).
[3]) Ber. **20**, 2768 (1887); **37**, 3042 (1902).
[4]) Journ. phys. chem. **2**, 409 (1898).
[5]) Dissertatie 43.
[6]) Journ. phys. chem. **3**, 437 (1899).
[7]) Ber. **23**, 2103 (1890).
[8]) Ber. **21**. 2003 (1888).
[9]) Journ. phys. chem. **2**, 364 (1898).
[10]) Ber. **23**, 1344 (1890).
[11]) Journ. phys. chem. **4**, 123 (1900).

WISLICENUS [1]) een paar jaar vroeger twee modificaties had ontdekt n.l. de vaste *keto* en de vloeibare *enol* verbinding.

In den laatsten tijd zijn er een aantal onderzoekingen over andere stoffen met intra-moleculaire omzetting gepubliceerd door DIMROTH [2]). Deze zéér interessante publicaties handelen over de omzettingen bij derivaten van *triazol* voornamelijk in verschillende oplosmiddelen.

Steeds is een der isomeren een zuur, dat zich titrimetrisch laat bepalen, hetgeen voor de studie der omzettingsverschijnselen een zéér gunstige omstandigheid genoemd mag worden.

Een andere stof, die door haar eigenaardig gedrag reeds verschillende onderzoekers wist bezig te houden is het *hydrazon van aceetaldehyd*, waarvan FISCHER [3]) twee modificaties ontdekte.

BAMBERGER en PEMSEL [4]) stelden een nader onderzoek in, een paar jaar later ook LOCKEMANN en LIESCHE [5]), en zes jaar later LAWS en SIDGWICK [6]) doch geen van deze onderzoekers hebben het gedrag van deze eigenaardige stof weten te ontraadselen.

Een ander hydrazon dat zich bij het vorige onmiddellijk aansluit is het *p. nitrobenzal phenylmethylhydrazon* dat door BACKER [7]) is onderzocht. Van deze stof bestaan ook twee modificaties, een gele en een roode, doch in welk verband deze twee vormen tot elkaar staan is nog niet bekend.

Het stelsel *ureum—ammoniumcyanaat* door WALKER en HAMBLY [8]) nader onderzocht, evenals het stelsel *sulfo-ureum—ammoniumsulfocyanaat* door VOLHARD [9]), WADDELL [10]), REYNOLDS en WERNER [11]), FINDLAY [12]), en ten slotte door SMITS en KETTNER [13]) bestudeerd, behooren eveneens tot de organische pseudostelsels, evenals *cyaan—paracyaan* door TERWEN [14]) onderzocht en *cyaanwaterstofzuur, cyanuurzuur* en *cyamelid* door TROOST en HAUTEFEUILLE [15]) onderhanden genomen.

Onder de organische nitroverbindingen zijn er, die behooren tot de groep der *pseudozuren*, zooals aan HANTSCH [16]) en HOLLEMAN [17])

[1]) Ber. **20**, 2933 (1887); **28**, 767 (1895).
[2]) Ber. **35**, 4041 (1902); Lieb. Ann. **335**, 1 (1904); **338**, 143 (1905), **364**, 183 (1909); **373**, 336 (1910), **377**, 127 (1910).
[3]) Ber. **29**, 795 (1896).
[4]) Ber. **36**, 85 (1903)
[5]) Lieb. Ann. **342**, 14 (1905).
[6]) Journ. Chem. Soc. **99**, 2085 (1911).
[7]) Dissertatie, Leiden 1911.
[8]) Journ. chem. Soc. **67**, 746 (1895).
[9]) Ber. **7**, 92 (1874).
[10]) Journ. phys. chem. **2**, 525 (1898).
[11]) Journ. chem. Soc. **83**, 1 (1903).
[12]) Journ. chem. Soc. **85**, 403 (1904).
[13]) Versl. Kon. Akad. v. Wetensch. **21**, 669 (1912).
[14]) Dissertatie Amsterdam 1913.
[15]) Compt. rend **66**, 795; **67**, 1345.
[16]) Ber. **29**, 699, 2251 en 2253 (1896).
[17]) Kon. Akad. van Wetensch. 1906.

bleek, bij het onderzoek van broomphenylnitromethaan en bij phenylnitromethaan; ook deze lichamen moeten tot de pseudostelsels gerekend worden.

Hetzelfde valt op te merken van het *dimethylketol*, door PECHMANN en DAHL[1]) onderzocht, de *benzolazocyaanazijnester* door F. KRÜCKEBERG[2]) bestudeerd, het *benzylideenhydrindon* van KIPPING [3]), en het *toluandibromid* van LIMPRICHT en SCHWANERT [4]):

Ook op het gebied der structuurisomerie is tautomerie of innerlijke transformatie waargenomen. Zoo vond POLAK [5]) daarvoor een mooi voorbeeld in het *para-* en *metabenzoldisulfozuur* en SMITS en VIXSEBOXSE [6]) in *methylrhodanide* en *methylmostaardolie*. TERWEN [7]) opperde in verband hiermee reeds de onderstelling, dat structuurisomeren zéér langzaam in elkaar overgaande tautomeren zouden zijn.

2. *Beschouwing der binaire-pseudoternaire stelsels bestaande uit een allotrope stof met een oplosmiddel.*

Het hier gegeven overzicht van organische stoffen, waarvan het zeker is, dat zij pseudostelsels zijn, kan geenszins aanspraak maken op volledigheid, waarnaar ook niet werd gestreefd. Het doel was slechts door een bloote opsomming van eenige feiten aan te toonen, hoe enorm groot het terrein is op organisch gebied, waarop men de theorie der allotropie zou kunnen toetsen.

Hier en daar is wel moeite gedaan om het verband te vinden tusschen de pseudobinaire en unaire smeltfiguur, doch nergens is deze studie volledig geweest.

BANCROFT en zijne leerlingen zijn daarbij het verst gegaan, doch de theorie der allotropie verlangt thans meer.

Een systematisch onderzoek van allotrope, zich transformeerende stoffen met een oplosmiddel, waarbij men een pseudoternair stelsel te bestudeeren krijgt, waarin de ligging van de isotherm voor het innerlijk evenwicht in de vloeistofphase tot de kennis voert, welke vaste phase bij bepaalde temperatuur de stabiele en welke de metastabiele is, ook dit onderzoek is tot heden nog niet voldoende verricht.

DIMROTH heeft wel is waar in deze richting, zooals wij direct zullen aantoonen, zéér belangrijke onderzoekingen gedaan, doch een syste-

[1]) Ber. **23**, 2421 (1890).
[2]) J. f. prakt. Chem. [2] **46**, 579 (1892).
„ „ „ „ „ **47**, 591 (1893).
[3]) Journ. chem. Soc. **65**, 499 (1894).
[4]) Lieb. Ann. **145**, 348 (1868).
[5]) Dissertatie Amsterdam.
[6]) Kon. Akad. v. Wet. 31 Mei 1913.
[7]) Dissertatie. Amsterdam 1908.

matisch doorgevoerd onderzoek bij verschillende konstante temperaturen kan ons hier alleen verder brengen.

Om dit aan te toonen is het noodig het ons hier interesseerend belangrijke werk van DIMROTH nader te beschouwen.

DIMROTH [1]) heeft gebruik gemaakt van de formule van VAN 'T HOFF [2]) omtrent de verandering van het evenwicht door het oplosmiddel, doch in een eenigszins gemodificeerden handigen vorm, n.l. in deze gedaante:

$$\frac{C_A}{C_B} = \frac{L_A}{L_B} . G \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

waarin dan C_A en C_B de concentraties aangeven van de stoffen A en B in den (innerlijken) evenwichtstoestand bij een bepaalde temperatuur.

L_A en L_B zijn de verzadigings-concentraties van A en B in het *zuivere* oplosmiddel bij dezelfde temperatuur, terwijl G een konstante is, onafhankelijk van het oplosmiddel.

DIMROTH wijst er nu op, dat uit deze betrekking belangrijke gevolgtrekkingen gemaakt kunnen worden, die voor de bereiding van zich in elkaar transformeerende isomeren van groot gewicht zijn.

Hij zegt: stel dat voor een bepaalde temperatuur $G = 1$, dan volgt hieruit, dat wanneer men bij deze temperatuur een willekeurig oplosmiddel met de beide isomeren A en B heeft verzadigd, en vast A en vast B op den bodem liggen, het geheele stelsel onveranderd in evenwicht blijft. Hierbij had opgemerkt kunnen worden dat de temperatuur, waarbij dit het geval is, het overgangspunt tusschen A en B zou beteekenen, de temperatuur dus waarbij de beide vaste phasen A en B met elkaar in evenwicht zijn.

Is $G < 1$ dan is $\frac{C_A}{C_B} < \frac{L_A}{L_B}$. In dit geval zal de, aan de twee vaste isomeren A en B verzadigde oplossing meer A bevatten dan met den evenwichtstoestand overeenkomt. Een gevolg hiervan is, dat A zich in de vloeistof omzet in B, terwijl deze laatste stof uitkristalliseert, en vast A in oplossing gaat, totdat het vaste A geheel is verdwenen. Het omgekeerde zal plaats vinden, wanneer $G > 1$. Naar aanleiding dezer beschouwingen zegt hij: „Bringt man also zwei wechselseitig mit ausreichender Geschwindigkeit umwandelbare Isomere mit einer zur Lösung unzureichenden Menge eines Lösungsmittels zusammen, so muss, wenn der Satz von VAN 'T HOFF zu Recht besteht, die Richtung des sich abspielenden Isomerisationsvorganges ausschliesslich von der Konstanten G abhängen, also gänzlich unabhängig sein von der Natur des Lösungsmittels".

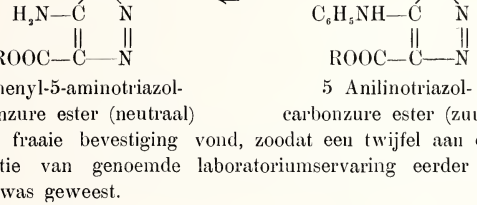
[1]) Lieb. Ann. **377**, 133 (1910).
[2]) Vorlesungen über theor. u. phys. Chemie, 219.

De ervaring, zegt DIMROTH, is hiermede echter in strijd, want het komt dikwijls voor, dat het mogelijk is, isomeren in elkaar om te zetten door behandeling met verschillende oplosmiddelen.

Hij verwijst daarbij in het bijzonder naar het onderzoek van E. BAMBERGER[1]) omtrent de isomeren van *Nitroformaldehydrazonen*, waarvan de α-vorm door water of alcohol wordt omgezet in den β-vorm, terwijl omgekeerd de β-modificatie door benzol, chloroform of ligroïne in de α-modificatie wordt getransformeerd.

In verband hiermede, zegt hij uitdrukkelijk: „Es kann kein Zweifel sein, dass diese mit Erfolg geübte Laboratoriumspraxis mit dem VAN 'T HOFFschen Satze in Widerspruch steht."

Deze uitspraak kan eenigszins vreemd schijnen, daar DIMROTH zelf bij een toetsing door middel van de aminoderivaten van triazolcarbonzure ester, die de volgende omzetting vertoonen:



1 Phenyl-5-aminotriazolcarbonzure ester (neutraal)

5 Anilinotriazolcarbonzure ester (zuur)

een zeer fraaie bevestiging vond, zoodat een twijfel aan de juiste interpretatie van genoemde laboratoriumservaring eerder te verwachten was geweest.

DIMROTH bepaalde de concentratie van de twee isomeren C_A en C_B in verschillende oplosmiddelen, waarin de isomeren zich bij $\pm 60°$ onder invloed van de katalytische werking van een spoortje zuur in evenwicht hadden gesteld.

Verder werd de oplosbaarheid van elk der isomeren, dus L_A en L_B bij dezelfde temperatuur, in hetzelfde oplosmiddel bepaald en vervolgens door middel van verg. (1) de grootheid G berekend.

Het onderzoek van de isomeren van den *aethyl* resp. *methylester* leverde nu het volgende interessante resultaat op: (zie tabel p. 290)

Over het algemeen levert G een goede konstante waarde op. Daar toevalliger wijze de waarde van G bij den aethylester grooter en bij den methylester kleiner is dan 1, liet zich voorspellen, dat, wanneer de twee isomeren van den aethylester bij 60° in contact gelaten worden met de verzadigde oplossing, de neutrale vorm geheel verdwijnt, terwijl met den methylester juist het tegenovergestelde

[1]) Ber. **34**. 2001 (1901).

Aethylester.

Oplosmiddel	$\frac{C_s}{C_n}$	$\frac{L_s}{L_n}$	G
Aether	20.7	8.4	2.4
Aethylalkohol	4.56	2.1	2.3
Toluol	1.53	0.74	2.1
Benzol	1.2	0.6	2.4
Nitrobenzol	0.85	0.33	2.6
Chloroform	0.32	0.19	1.7
	Methylester.		
Aether	21.7	53.0	0.4
Methylalcohol	2.3	7.0	0.33
Toluol	1.8	4.3	0.33
Benzol	1.02	3.2	0.32
Nitrobenzol	0.8	2.2	0.36
Chloroform	0.32	1.1	0.32

moet gebeuren. Het experiment was hiermede volkomen in overeenstemming, zoodat het onderzoek van deze isomeren een mooie qualitatieve bevestiging opleverde.

3. *Een algemeen geldende betrekking, door middel waarvan zoowel bij isomeren als bij polymeren, op uiterst eenvoudige wijze kan worden uitgemaakt, welke modificatie de stabiele is.*

De hier besproken stoffen vertoonen het verschijnsel van moleculaire allotropie, omdat zij uit twee verschillende molecuulsoorten zijn opgebouwd. Buitendien vertoonen zij ook het verschijnsel van phasenallotropie, omdat de stof in twee vaste phasen optreedt.

De stof zonder oplosmiddel behoort dus tot de pseudobinaire stelsels en alleen wanneer de verschillende molecuulsoorten in de homogene phase(n) met elkaar in innerlijk evenwicht zijn, gedraagt het stelsel zich *unair* d. w. z. als een stof van één komponent.

Beschouwen wij het gedrag van de twee modificaties met een oplosmiddel, dan heeft men een pseudo-ternair stelsel, dat binair wordt, wanneer de verschillende molecuulsoorten zich in de homogene phasen in innerlijk evenwicht stellen.

Om nu de door DIMROTH besproken gevallen op de meest overzichtelijke wijze te beschouwen, wil ik de methode volgen, die ik reeds vroeger in de publicatie „Das Gesetz der Umwandlungsstufen OSTWALDS im Lichte der Theorie der Allotropie" [1]) besprak.

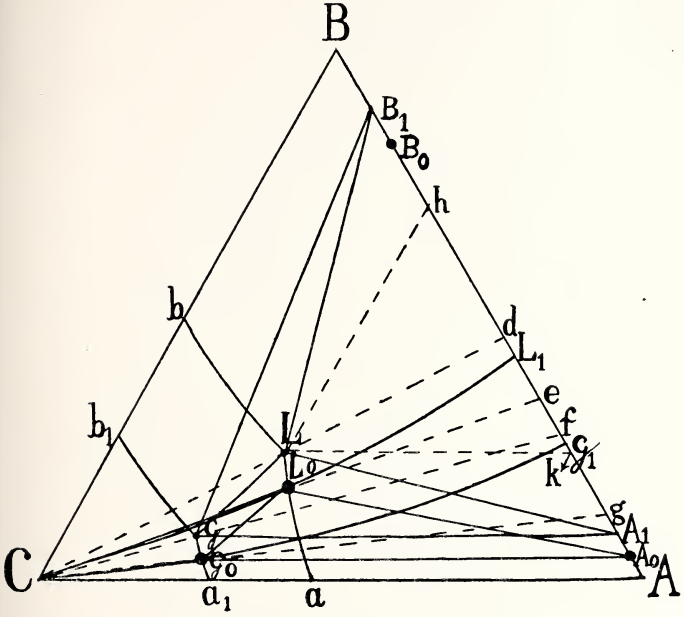


Fig. 1.

Bij de hoekpunten van den gelijkzijdigen driehoek Fig. 1 zijn de letters A, B en C geplaatst, waarvan A en B de pseudokomponenten voorstellen, die in den vasten toestand beperkt mengbaar zijn, terwijl C het oplosmiddel aangeeft.

Voor een bepaalde temperatuur zijn nu in dezen driehoek aangegeven o. m. de oplosbaarheidsisotherm van de mengkristalreeks AA_1, voorgesteld door de kromme aL, en die van de mengkristalreeks BB_1, voorgesteld door de kromme bL, zoodat het snijpunt L de verzadigde oplossing aangeeft, die met de mengkristalphasen A_1 en B_1 koëxisteert.

Wij denken ons hier de oplossingen ook in evenwicht met hun damp, waardoor dus de druk niet konstant is.

[1]) Z. f. phys. Chem. **84**, 385 (1913).

De dampisotherm, behoorende bij de oplosbaarheidsisotherm aL is de lijn a_1G; die welke bij de oplosbaarheidsisotherm bL behoort, is aangeduid door b_1G, zoodat G de dampphase voorstelt, die bij het vierphasen evenwicht met de verzadigde vloeistof L en de twee vaste phasen A_1 en B_1 koëxisteert.

Stelt nu CL_0L_1 de isotherm van het innerlijk evenwicht in de vloeistofphase voor, d. w. z. de lijn, die aangeeft hoe het innerlijk evenwicht tusschen A en B in de vloeistofphase verschuift door verandering van de concentratie van het oplosmiddel C, dan zien wij onmiddellijk in, dat, daar deze lijn de oplosbaarheidsisotherm van de mengkristalreeks AA_1 snijdt (punt L_0), bij innerlijk evenwicht tusschen A en B, van alle verzadigde oplossingen, alleen de verzadigde oplossing L_0 stabiel is, die dan natuurlijk zal koëxisteeren met een mengkristalphase, die eveneens in innerlijk evenwicht verkeert en hier is aangegeven door A_0.

Nu is verder ook nog aangegeven de isotherm van het innerlijk evenwicht in den damp CG_0G_1. Deze lijn snijdt de dampisotherm a_1G in G_0, zoodat hieruit onmiddellijk volgt, dat bij innerlijk evenwicht van alle verzadigde dampen alleen de damp G_0 stabiel is, zoodat in het stabiele driephasenevenwicht vast-vloeistof-damp met elkaar koëxisteeren de phasen A_0, L_0 en G_0.

De samenstelling van een willekeurige phase is, zooals bekend, onmiddellijk aan te geven. Zoo vindt men de samenstelling van de vloeistofphase L, door in dit punt een lijn te trekken evenwijdig aan de zijde CB en een andere evenwijdig aan de zijde CA, zooals dit in Fig. 1 is gedaan. De eene lijn ontmoet de zijde AB in h, en de andere in k. Het aantal gr. mol. A op 1 gr. mol. totaal, of x, wordt nu aangegeven door Bh, het aantal gr. mol. B of y door Ak en het aantal gr. mol. oplosmiddel, C of $1 - x - y$, door hk.

Verder kan ik als bekend onderstellen, dat, wanneer het alleen om de concentratie verhouding tusschen A en B is te doen, b.v. in het zelfde punt L, men deze ook weer direct vindt, wanneer men door de punten C en L een rechte lijn trekt. Deze lijn ontmoet de zijde AB in het punt d. In elk punt van de lijn Cd is de concentratieverhouding tusschen A en B dezelfde, dus is deze in d ook dezelfde als in L. In d is deze verhouding

$$\frac{Bd}{Ad} = \frac{Bh}{Ak} = \frac{x}{y}.$$

Nu is het volkomen duidelijk, dat, wanneer de isotherm voor het innerlijk vloeistofevenwicht juist door het punt L, of het snijpunt van de twee vloeistofisothermen gaat, dit zeggen wil, dat, bij de

beschouwde temperatuur, de aan de mengkristalphasen A_1 en B_1 verzadigde oplossing juist in innerlijk evenwicht verkeert. Hieruit volgt dan ook onmiddellijk, dat ook de koëxisteerende vaste phasen in dit geval in innerlijk evenwicht zullen verkeeren, en buitendien, dat ook de damp, die met L koëxisteert in innerlijk evenwicht zal zijn. De damp G, gelegen in het snijpunt van de twee dampisothermen zal dus in dit geval moeten liggen op de evenwichtsisotherm voor den damp.

Wij krijgen dus in dit geval, dat zich voordoet bij de overgangstemperatuur der twee modificaties, dat een samenvallen plaats vindt tusschen de punten L_0 en L, G_0 en G, A_0 en A_1, B_0 en B_1. Daarmede vallen dan ook samen de punten e en d, g en f, die de samenstellingen, de vloeistofphasen en dampphasen aangeven, wat de stoffen A en B betreft.

Ter vereenvoudiging van de bespreking zullen wij nu de samenstelling met kleine letters aangeven, wanneer het stelsel in innerlijk evenwicht verkeert, terwijl groote letters zullen worden gebezigd, wanneer het stelsel niet in innerlijk evenwicht is.

De concentratieverhouding tusschen A en B zullen wij dus in de vloeistof L aangeven met $\frac{X_L}{Y_L}$, en in het vloeistofpunt L_0 met $\frac{x_L}{y_L}$.

Overeenkomstig hiermede wordt de verhouding tusschen A en B in den damp G dan aangeduid met $\frac{X_g}{Y_g}$, en die in den damp G_0 met $\frac{x_g}{y_g}$.

Zoo wordt in de vaste phase A_1 de concentratie-verhouding tusschen A en B met $\frac{X_{s_1}}{Y_{s_1}}$, en die in de phase A_0 met $= \frac{x_{s_1}}{y_{s_1}}$ aangegeven, terwijl deze in B_1 met $\frac{X_{s_2}}{Y_{s_2}}$, en in B_0 met $\frac{x_{s_2}}{y_{s_2}}$ wordt aangegeven.

Voor de temperatuur van het overgangspunt gelden nu de volgende eenvoudige vergelijkingen:

$$\frac{x_L}{y_L} = \frac{X_L}{Y_L} \quad . \quad . \quad . \quad (2) \qquad \frac{x_{s_1}}{y_{s_1}} = \frac{X_{s_1}}{Y_{s_1}} \quad . \quad . \quad . \quad (4)$$

$$\frac{x_g}{y_g} = \frac{X_g}{Y_g} \quad . \quad . \quad . \quad (3) \qquad \frac{x_{s_2}}{y_{s_2}} = \frac{X_{s_2}}{Y_{s_2}} \quad . \quad . \quad . \quad (5)$$

Bij een andere temperatuur krijgen we echter de volgende betrekkingen.

$$\frac{x_L}{y_L} = f_1 \frac{X_L}{Y_L} \quad . \quad . \quad . \quad (6) \qquad \frac{x_{s_1}}{y_{s_1}} = f_3 \frac{X_{s_1}}{Y_{s_1}} \quad . \quad . \quad . \quad (8)$$

$$\frac{x_g}{y_g} = f_2 \frac{X_g}{Y_g} \quad . \quad . \quad . \quad (7) \qquad \frac{x_{s_2}}{y_{s_2}} = f_4 \frac{X_{s_2}}{Y_{s_2}} \quad . \quad . \quad . \quad (9)$$

Van de factoren f zij thans slechts dit opgemerkt, dat zij met elkaar samenhangen en bij de overgangstemperatuur gelijktijdig $= 1$ worden.

Deze betrekkingen (6) tot (9) bezitten *algemeene geldigheid*, en onder deze betrekking is verg. (6) het meest aangewezen om uit te maken, welke modificatie bij een bepaalde temperatuur de stabiele is.

Stel dat $f_1 > 1$, dan wil dit zeggen, dat zich het geval voordoet in Fig. 1 aangegeven. Het innerlijk evenwicht L_0 eischt hier een grootere concentratie aan A_1 dan in de oplossing L heerscht. Hebben wij dus aanvankelijk de verzadigde oplossing L in koëxistentie met de twee mengkristalphasen A_1 en B_1, dan zal in de oplossing de transformatie

$$B \rightarrow A$$

plaats vinden, waardoor de oplossing onverzadigd wordt aan B-mengkristallen en oververzadigd aan A-mengkristallen, met dit gevolg, dat B-mengkristallen oplossen en A-mengkristallen zich afscheiden. Dit proces gaat voort, totdat de B-mengkristallen totaal zijn verdwenen en een oplossing L_0 is overgebleven, waarin A en B in innerlijk evenwicht verkeeren, en welke oplossing koëxisteert met een mengkristalphase A_0, die dan eveneens in innerlijk evenwicht verkeert.

Voor het geval $f < 1$ krijgt men het tegenovergestelde.

Het is thans volkomen duidelijk, dat men door beschouwing van de betrekkingen (7) of (8) en (9) tot dezelfde conclusie komt.

Dit zijn nu alle vanzelf sprekende betrekkingen, die wel is waar slechts een qualitatieve toetsing toelaten, doch dit voor hebben, dat zij zooals gezegd is, *algemeene* geldigheid bezitten.

Het zal telkens voorkomen, dat men niet weet, welke van de twee vormen van een stof bij een bepaalde temperatuur de stabiele modificatie is, en dan geeft verg. (6), zooals zooeven is aangetoond, een uiterst eenvoudigen weg aan, om dit te weten te komen.

Men bepaalt bij genoemde temperatuur de concentraties van A en B in de oplossing, *die aan de twee vaste phasen* A_1 *en* B_1 (hetgeen mengkristallen zullen zijn) *verzadigd is.* Zoodoende vindt men dus $\frac{X_L}{Y_L}$.

Nu is het bijzondere van deze methode, dat $\frac{x_L}{y_L}$ *betrekking heeft niet*

op een willekeurige oplossing, waarin A en B in innerlyk evenwicht verkeeren, doch zeer speciaal op de oplossing L_0. Men neemt daarom een deel van de verzadigde oplossing met enkele kristalletjes van de twee vaste phasen, en laat by dezelfde temperatuur het innerlijk evenwicht zich instellen, waarbij de eene soort kristalletjes verdwijnt (uitgezonderd bij het overgangspunt).

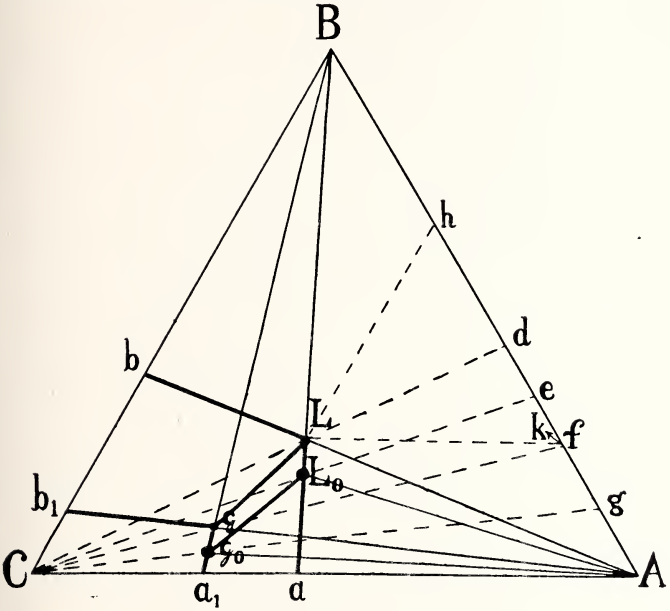


Fig. 2.

Men bepaalt nu in deze oplossing de concentratie van A en B en vindt zoodoende $\frac{x}{y}$, waarbij het volkomen onverschillig is of die concentraties groot of klein zijn. Berekent men nu het quotient

$$\frac{\frac{x_L}{y_L}}{\frac{X_L}{Y_L}} = f_1$$

dan weet men met *volkomen zekerheid, dat zonder eenige uitzondering*

A stabiel zal zijn, wanneer $f > 1$, en dat B stabiel zal wezen wanneer $f < 1$.

Het is bij deze methode volkomen onverschillig of A en B isomeren of polymeren zijn. Welke moleculair gewichten men ter berekening van de concentratie-verhoudingen tusschen A en B ook aanneemt, of deze juist zijn of niet, dit alles doet niets ter zake, daar de factor f_1 hierdoor geen verandering ondergaat.

3. *De betrekking van* DIMROTH *voor isomeren*

$$\frac{C_A}{C_B} = \frac{L_A}{L_B} \cdot G \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

is niet algemeen geldig, en dat ziet men reeds daaraan, dat hier in plaats van $\frac{X_L}{X_L}$ staat $\frac{L_A}{L_B}$, waarin L_A de oplosbaarheid van A in het zuivere oplosmiddel aangeeft. $\frac{L_A}{L_B}$ is dus *niet* de concentratieverhouding tusschen A en B, in de met A en B verzadigde vloeistof L in Fig 1, maar

$$L_A = \frac{Ca}{Aa} \quad \text{en} \quad L_B = \frac{Cb}{Bb}.$$

Deze omstandigheid moet nu hierdoor worden verklaard, dat de formule van DIMROTH alleen geldt voor het ideale geval, dat zelfs op de aan de vaste phasen verzadigde vloeistof en dampphasen de wetten voor de ideale oplossingen en gassen mogen worden toegepast, zoodat ook een onderlinge beïnvloeding tusschen A en B uitgesloten is.

Het behoeft ons dus niet te verwonderen, dat deze betrekking van DIMROTH een zéér beperkte geldigheid bezit, doch daar staat tegenover, dat zij ons voor deze ideale gevallen ook meer zeggen kan.

Ik zal dit aantoonen aan de hand van Fig. 2, die eveneens voor een ideaal ternair stelsel geldt. Wij zien dat deze fig. verschilt van fig. 1; ten eerste doordat de oplosbaarheids-isothermen, voor zoover zij stabiel zijn althans, rechte lijnen zijn, die de punten a resp. a_1 met het hoekpunt B, en de punten b resp, b_1 met het hoekpunt A verbinden, waarmede tot uiting is gebracht, dat de stoffen A en B elkaars oplosbaarheid *niet* beïnvloeden. Ten tweede valt op te merken, dat de isothermen voor het innerlijk vloeistof resp. damp-evenwicht eveneens rechte lijnen zijn, omdat hier is ondersteld, dat A en B isomeren zijn. En in de derde plaats is ondersteld, dat A en B geen mengkristallen vormen.

Voor het innerlijk evenwicht in elke vloeistof-phase, dus ook in L_0 geldt:

$$K_{L_0} = \frac{x_L}{y_L} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (10)$$

en voor dat in de koëxisteerende damphase G_0

$$K_{g_0} = \frac{x_g}{y_g} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (11)$$

Indien nu, zooals hierboven is ondersteld, de wetten voor de ideale oplossingen en gassen mogen worden toegepast, zal ook de wet van HENRY gelden, zoowel wat A als wat B betreft, voor alle hier te beschouwen koëxisteerende vloeistof en damp-phasen, onverschillig of in deze phasen innerlijk evenwicht heerscht ja of neen.

Bedenken wij nu, dat voor de toepassing van de wet van HENRY de concentraties per volumeëenheid moeten worden aangegeven, dan krijgt men het volgende:

Bezit de vloeistof x_L gr. mol. A per 1 gr. mol. totaal, en neemt deze hoeveelheid van 1 gr. mol. een volume in van v_L ccm., dan is dus de concentratie per liter oplossing $= \frac{1000\, x_L}{v_L}$.

Is verder de concentratie van A in den koëxisteerenden damp x_g gr. mol. per gr. mol. totaal, en bedraagt het volume van deze hoeveelheid van 1 gr. mol. gas bij de beschouwde temperatuur en de heerschende dampspanning v_g ccm., dan is dus de concentratie van A in den damp per liter gasmengsel $\frac{1000\, x_g}{v_g}$.

Passen wij nu de wet van HENRY toe, dan kunnen wij schrijven:

$$\frac{\frac{1000\, x_L}{v_L}}{\frac{1000\, x_g}{v_g}} = \frac{\frac{1000\, X_L}{V_g}}{\frac{1000\, X_g}{V_g}} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (12)$$

en

$$\frac{\frac{1000\, y_L}{v_L}}{\frac{1000\, x_g}{v_g}} = \frac{\frac{1000\, Y_L}{V_L}}{\frac{1000\, X_g}{V_g}} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (13)$$

Gelden nu de quotienten van het eerste lid der verg. (12) en (13) voor de concentratie verhouding der stoffen A en B tusschen de koëxisteerende phasen L_0 en G_0, die in innerlijk evenwicht verkeeren en tevens aan vast A verzadigd zijn, dan zien wij, dat deze quotienten gelijk zijn aan de overeenkomstige verhoudingen in de koëxisteerende phasen L en G, die *niet* in innerlijk evenwicht verkeeren en aan vast A en vast B verzadigd zijn.

Uit de verg. (12) (13) volgt nu de betrekking:

$$\frac{\frac{x_L}{y_L}}{\frac{x_g}{y_g}} = \frac{\frac{X_L}{Y_L}}{\frac{X_g}{Y_g}} \quad \ldots\ldots\ldots \quad (14)$$

waaruit blijkt, dat in het ideale geval de factoren f_1 en f_2 van de verg. (6) en (7) gelijk worden, zoodat *de relatieve afstand in concentratie, wat A en B betreft, voor de koëxisteerende vloeistof en dampphase L en G in het vierphasen evenwicht van het pseudo ternaire stelsel, even groot is als de relatieve afstand tusschen de innerlijke evenwichten L_0 en G_0 in het binaire stelsel.*

Verg. (14) zegt dus met betrekking tot fig. 2 dat:

$$\frac{\frac{Be}{Ae}}{\frac{Bg}{Ag}} = \frac{\frac{Bd}{Ad}}{\frac{Bf}{Af}} \quad \ldots\ldots\ldots \quad (15)$$

Schrijven wij verg. (14) nu in den vorm:

$$\frac{x_L}{y_L} = \frac{X_L}{Y_L} \cdot \frac{x_g}{y_g} : \frac{X_g}{Y_g} \quad \ldots\ldots\ldots \quad (16)$$

dan valt er op te merken dat DIMROTH

$$\frac{x_g}{y_g} : \frac{X_g}{Y_g} = G.$$

heeft genoemd. Voeren wij ook deze substitutie in, dan krijgen wij:

$$\frac{x_L}{y_L} = \frac{X_L}{Y_L} \cdot G \quad \ldots\ldots\ldots \quad (17)$$

terwijl DIMROTH schreef:

$$\frac{C_A}{C_B} = \frac{L_A}{L_B} \cdot G \quad \ldots\ldots\ldots \quad (18)$$

Nu geven X_L en Y_L de concentraties aan van A en B in de oplossing L (zie Fig. 2), die verzadigd is aan A en B, terwijl L_A en L_B de verzadigingsconcentraties voorstellen van A resp. B in het *zuivere* oplosmiddel.

Over het algemeen zijn dit natuurlijk *niet* dezelfde grootheden, doch wanneer, zooals in het ideale geval, de stoffen A en B elkaars oplosbaarheid niet beinvloeden, dan is dit wel het geval, zooals ook uit fig. 2 blijkt, want daaruit volgt onmiddellijk, dat

$$L_A = \frac{Ca}{Aa} = \frac{Bd}{Ad} = \frac{X_L}{Y_L} \quad \ldots\ldots\ldots \quad (19)$$

zoodat de formule van DIMROTH voor het ideale geval volkomen juist is.

Ten slotte moet hier nog worden opgemerkt, dat in tegenstelling met verg. (6) *het quotient* $\frac{x_L}{y_L}$ *in verg.* (17) *en* $\frac{C_A}{C_B}$ *in verg.* (18) *de concentratieverhouding tusschen A en B in een willekeurige oplossing is, waarin A en B in innerlijk evenwicht verkeeren.*

4. *De betrekking voor het geval van polymerie.*

Tot hier hebben wij ondersteld, dat A en B *isomeren* zijn, doch dezelfde beschouwingen zijn toepasselijk voor het geval van *polymerie*.

Stel dat B een polymeer is van A, en dat het innerlijk evenwicht wordt voorgesteld door

$$B \rightleftarrows 2A$$

dan kan men de zooeven gegeven afleiding ook hier toepassen. Alleen dient men dan er op bedacht te zijn, dat om een betrekking te krijgen die analoog is aan verg. (16) d. w. z. waarin de uitdrukking voor de evenwichtskonstante in de vloeistof- en gasphase voorkomt; men de wet van HENRY moet toepassen op die concentraties van A en B, welke voorkomen in de vergelijking voor de evenwichtskonstante. Men beschouwt dus de concentratie x^2 van A, en y van B.

Op deze wijze krijgt men dan de betrekking:

$$\frac{x^2_L}{y_L} = \frac{X^2_L}{Y_L} \cdot \frac{x^2_g}{y_g} : \frac{X^2_g}{Y_g} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (20)$$

Deze vergelijking zegt wel hetzelfde als verg. (16), die voor isomeren geldt, doch verschilt daarmede van gedaante. Natuurlijk is ook deze vergelijking alleen toe te passen voor het ideale geval, en alleen dan kan zij, geschreven in den vorm,

$$\frac{x^2_L}{y_L} = \frac{X^2_L}{Y_L} \cdot h \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (21)$$

gebruikt worden om na te gaan, welke modificatie bij een bepaalde temperatuur de stabiele is. *Dit is echter alleen dan mogelijk, wanneer men de grootte van de verschillende molecuulsoorten kent.* Thans blijkt duidelijk het groote voordeel van verg. 6 daar deze toegepast kan worden, *zonder* dat men de molecuul-grootte van A en B kent.

In deze mededeeling heb ik getracht het probleem zoo eenvoudig mogelijk te behandelen; in de volgende zullen de hier beschouwde betrekkingen langs thermodynamischen weg worden afgeleid, en daar zal dan tevens gewezen worden op de beteekenis van de in de praktijk bekende verschijnselen, die met deze theorie in strijd schijnen.

Amsterdam, 23 Juni 1915.

Anorg. Chem. Laboratorium der Universiteit.

Scheikunde. — De Heer VAN DER WAALS biedt een mededeeling aan van den Heer A. SMITS: *„De schijnbare tegenstrijdigheid tusschen theorie en praktijk bij de kristallisatie van allotrope stoffen uit verschillende oplosmiddelen."*

(Mede aangeboden door den Heer P. ZEEMAN).

1. *Afleiding van de betrekking voor het verband tusschen de verzadigings-concentraties en die van het innerlijk evenwicht.*

In deze mededeeling wil ik in de eerste plaats de thermodynamische afleiding geven van de betrekkingen in de eerste mededeeling over dit onderwerp op eenvoudiger doch minder strenge wijze afgeleid.

Wij zullen ons daartoe denken, dat in een homogene phase, een gasphase of een oplossing, bij een bepaalde temperatuur en druk tusschen twee moleculsoorten van eenzelfde stof het volgende evenwicht bestaat:

$$\nu_1 A \rightleftarrows \nu_2 B \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

Verder onderstellen wij, dat in twee afzonderlijke ruimten bij dezelfde temperatuur de vaste stoffen A en B in evenwicht zijn met hun verzadigden damp resp. oplossing, dus:

$$A_s \rightleftarrows A_G \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

$$B_s \rightleftarrows B_G \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (3)$$

Nu zullen wij ons voorstellen, dat ν_1 mol. vast A, over de homogene phase, die een gas resp. vloeistofphase is, wordt omgezet in ν_2 mol. vast B.

Bij het eerste proces, dat wij nu zullen beschouwen, wordt gedacht dat de homogene phase een gasphase is, waarin innerlijk evenwicht heerscht, en bij het tweede proces wordt ondersteld, dat de homogene phase een oplossing is, waarin de moleculsoorten A en B eveneens in innerlijk evenwicht verkeeren.

In beide gevallen moet natuurlijk de toename van de moleculaire potentiaal $\Sigma \nu \mu$ dezelfde zijn.

Vóór nu tot het eerste proces over te gaan, wil ik eerst opmerken, dat voor de toename van de moleculaire potentiaal of:

$$\Sigma\,(\nu\mu)_s = \nu_2 \mu_{s_B} - \nu_1 \mu_{s_A} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (4)$$

geschreven kan worden:

$$\Sigma(\nu\mu)_s = \nu_2 \mu_{s_B} - \nu_1 \mu_{s_A} = \nu_2 \mu_{s_B} - \nu_2 \mu_{G_B} + \nu_2 \mu_{G_B} - \nu_1 \mu_{G_A} + \nu_1 \mu_{G_A} - \nu_1 \mu_{s_A} \quad (5)$$

waarin μ_{G_A} en μ_{G_B} de moleculaire potentialen voorstellen van A en B in den verzadigden damp.

Voor het heterogene evenwicht tusschen vast A en zijn damp en vast B en zijn damp gelden de betrekkingen

$$\mu_{s_B} = \mu_{G_B} \quad \text{of} \quad \nu_2 \mu_{s_B} = \nu_2 \mu_{G_B} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (6)$$

en

$$\mu_{s_A} = \mu_{G_A} \quad \text{of} \quad \nu_1 \mu_{s_A} = \nu_1 \mu_{G_A} . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (7)$$

Door combinatie van (5) met (6) en (7) krijgen wij dan

$$\Sigma (\nu \mu)_s = \nu_2 \mu_{G_B} - \nu_1 \mu_{G_A} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (8)$$

Geven wij nu de innerlijke evenwichtspotentialen van gasvormig A en B aan met

$$\mu' G_A \quad \text{en} \quad \mu' G_B$$

dan zal bij innerlijk evenwicht

$$\nu_1 \mu' G_A = \nu_2 \mu' G_B$$

zoodat wij inplaats van (8) ook kunnen schrijven,

$$\Sigma (\nu \mu)_s = \nu_2 \mu_{G_B} - \nu_2 \mu' G_B + \nu_1 \mu' G_A - \nu_1 \mu_{G_A} \quad . \quad . \quad (9)$$

waarin dan $\nu_2 \mu_{G_B} - \nu_2 \mu' G_B$ den arbeid voorstelt, die verricht of gewonnen wordt wanneer wij ν_2 mol. gasvormig B, die den mol. potentiaal van den verzadigden damp bezitten, den evenwichtspotentiaal geven, en zoo stelt $\nu_1 \mu' G_A - \nu_1 \mu_{G_A}$ den arbeid voor, die verricht of gewonnen wordt, wanneer ν_1 mol. gasvormig A van den evenwichtspotentiaal worden gebracht op den potentiaal van den verzadigden damp.

Deze arbeiden zijn gemakkelijk te berekenen.

Daartoe gaan wij uit van de verg.

$$d\mu = -\eta dT + v dp \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (10)$$

dus

$$(d\mu)_T = v dp \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (11)$$

of

$$(\mu)_T = \int v dp = RT ln p + C$$

waaruit volgt dat

$$\mu' G_A = RT ln p'_A + C$$

en

$$\mu_{G_A} = RT ln p_A + C$$

of

$$\mu' G_A - \mu_{G_A} = RT ln \frac{p'_A}{p_A} = RT ln \frac{C'_{A_G}}{C_{A_G}} . \quad . \quad . \quad . \quad (12)$$

dus

$$\nu_1 \mu'_{G_A} - \nu_1 \mu_{G_A} = \nu_1 \, RT ln \frac{C'_{A_G}}{C_{A_G}} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (13)$$

Op dezelfde wijze krijgen wij voor

$$\nu_2 \mu_{G_B} - \nu_2 \mu'_{G_B} = \nu_2 \, RT ln \frac{C_{B_G}}{C'_{B_G}} . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (14)$$

zoodat verg. (9) thans den volgenden vorm aanneemt.

$$\Sigma (\nu \mu)_S = \nu_2 \, RT ln \frac{C_{B_G}}{C'_{B_G}} + \nu_1 \, RT ln \frac{C'_{A_G}}{C_{A_G}} \quad . \quad . \quad . \quad (15)$$

Nu kunnen wij dezelfde beschouwingen toepassen voor het geval de homogene phase, waarin innerlijk evenwicht bestaat een oplossing is (tweede proces); dan krijgen wij inplaats van verg. (15)

$$\Sigma (\nu \mu)_S = \nu_2 \, RT ln \frac{C_{B_L}}{C'_{B_L}} + \nu_1 \, RT ln \frac{C'_{A_L}}{C_{A_L}} \quad . \quad . \quad . \quad (16)$$

Daar nu $\Sigma (\nu \mu)_S$ in beide gevallen even groot is, zal het tweede lid van verg. (15) gelijk zijn aan het tweede lid van verg. (16).

Uit verg. (15), (16) volgt dan, dat

$$\frac{C'^{\nu_1}_{A_L}}{C'^{\nu_2}_{B_L}} = \frac{C^{\nu_1}_{A_L}}{C^{\nu_2}_{B_L}} \cdot \frac{C'^{\nu_1}_{A_g}}{C'^{\nu_2}_{B_g}} : \frac{C^{\nu_1}_{A_g}}{C^{\nu_2}_{B_g}} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (17)$$

De concentraties, voorzien van accenten geven de innerlijke evenwichtsconcentraties aan, en die zonder accenten de verzadigingsconcentraties.

Stel nu, dat wij te doen hebben met isomeren, dan is

$$\nu_1 = \nu_2 = 1,$$

dus

$$\frac{C'_{A_L}}{C'_{B_L}} = \frac{C_{A_L}}{C_{B_L}} \cdot \frac{C'_{A_g}}{C'_{B_g}} : \frac{C_{A_g}}{C_{B_g}} . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (18)$$

Deze vergelijking is dezelfde als verg. (16) in de eerste mededeeling. [1])

Doet zich het geval van polymerie voor, en is bv.

$$\nu_1 = 2 \quad \text{en} \quad \nu_2 = 1$$

dan gaat de algemeene verg. (17) over in:

$$\frac{C'^2_{A_L}}{C'_{B_L}} = \frac{C^2_{A_L}}{C_{B_L}} \cdot \frac{C'^2_{A_g}}{C'_{B_g}} : \frac{C^2_{A_g}}{C_{B_g}} . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (19)$$

Deze verg. is weer dezelfde als verg. (20) in de eerste mededeeling

[1]) Dit verslag p. 298.

2. *Schijnbare tegenstrijdigheid tusschen theorie en praktijk.*

DIMROTH [1]) die verg. (18) als volgt schreef,

$$\frac{C'_{A_L}}{C'_{B_L}} = \frac{C_{A_L}}{C_{B_L}} G \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (20)$$

heeft er op gewezen dat, daar de richting der isomeratie uitsluitend van den factor G afhangt, deze *onafhankelijk* moet zijn van de natuur van het oplosmiddel.

Hiermede zegt DIMROTH is de ervaring in strijd, want het is bekend, dat isomeren door behandeling met verschillende oplosmiddelen in elkaar kunnen worden getransformeerd.

Naar aanleiding hiervan moet ik opmerken, in de eerste plaats, dat alleen dan van een toetsing van formule (20) kan sprake zijn, wanneer men uitgaat van een aan A en B verzadigde oplossing *in kontact* met de twee vaste phasen. Slechts in één geval zal dan in dezen toestand geen verandering komen n.l., wanneer de temperatuur van het stelsel juist de overgangstemperatuur van de twee vaste phasen is. In alle andere gevallen zal *onafhankelijk* van het oplosmiddel een transformatie plaats grijpen, waarbij de metastabiele vaste modificatie verdwijnt en de stabiele overblijft. Bij sommige stelsels zal deze transformatie langzaam verloopen, maar dan moet men trachten het proces katalytisch te versnellen.

Wanneer men, op *deze wijze* werkende, afwijkingen vindt, zal dit ongetwijfeld daaraan moeten worden toegeschreven, dat men op *niet-ideale* gevallen, of op het geval van *polymeren* verg. (20) toepast. Dat de praktijk inderdaad in overeenstemming met de theorie is, zal men in zoo'n geval op eenvoudige wijze kunnen aantoonen, door de *algemeen geldende* betrekking (6) van de vorige mededeeling [2]);

$$\frac{x_L}{y_L} = f_1 \frac{X_L}{Y_L}$$

toe te passen op de daar ter plaatse aangegeven wijze.

Dat men isomeren door behandeling met verschillende oplosmiddelen in elkaar kan omzetten is een geheel ander verschijnsel. Hiermede bedoelt men trouwens ook dit, dat wanneer men b.v. den α-vorm oplost in een bepaald oplosmiddel, en dan de oplossing op de een of andere wijze tot kristallisatie brengt, de β-vorm te voorschijn komt.

Wat men hier wel in het oog moet houden is dit, dat de hier

[1]) Lieb. Ann. 377, 127 (1910).

[2]) Dit verslag p. 294.

besproken formules betrekking hebben op *evenwichten*, terwijl het laatst genoemde verschijnsel een kwestie is van *kerngetal* en *spontane kristallisatie*.

Ik heb deze kwestie reeds vroeger uitvoerig uiteengezet [1]), zoodat ik er hier slechts met een enkel woord op terug wil komen.

Stel, dat bij een bepaalde temperatuur en druk, de ligging van de oplosbaarheidsisothermen aL en bL en die van de lijn voor het innerlijk evenwicht in de vloeistofphase zoo is als aangegeven is in Fig. 1, dan ziet men onmiddellijk in, dat uit een oververzadigde

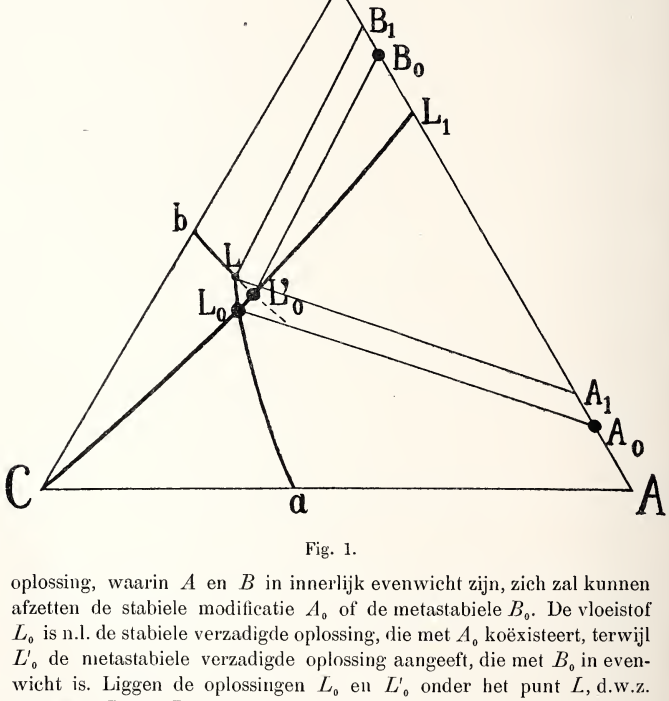


Fig. 1.

oplossing, waarin A en B in innerlijk evenwicht zijn, zich zal kunnen afzetten de stabiele modificatie A_0 of de metastabiele B_0. De vloeistof L_0 is n.l. de stabiele verzadigde oplossing, die met A_0 koëxisteert, terwijl L'_0 de metastabiele verzadigde oplossing aangeeft, die met B_0 in evenwicht is. Liggen de oplossingen L_0 en L'_0 onder het punt L, d.w.z. bevatten L_0 en L'_0 meer van den pseudokomponent A dan L, en

[1]) Zeitschr. f. phys. Chem. 84 (1913).

liggen deze punten, zooals in Fig. 1, vrij sterk aan den B-kant, dan zal het voor kunnen komen, dat, tengevolge van de grootere concentratie aan B dan aan A, het kerngetal voor de metastabiele modificatie B_0 het eerst die waarde bereikt, waarbij spontane kristallisatie optreedt. In dit geval zet zich dus uit de oververzadigde oplossing de metastabiele modificatie B_0 af, en is nu onder de gegeven omstandigheden de omzettingssnelheid klein, dan blijft de uitgekristalliseerde metastabiele modificatie bestaan.

Is de ligging dus zooals Fig. 1 aangeeft, dan is het zeer goed *mogelijk*, dat, wanneer men de stabiele modificatie A_0 in C bij hoogere temperatuur oplost, d.w.z. bij een zoodanige temperatuur, dat het innerlijk evenwicht zich geheel of ten naaste bij geheel instelt, bij afkoeling van die oplossing de metastabiele vorm wordt uitgescheiden.

Bij het eene oplosmiddel zal de ligging zoo zijn als hier in Fig. 1 aangegeven, terwijl deze ligging bij het gebruik van een ander oplosmiddel minder eenzijdig zal wezen, en hierin ligt vermoedelijk de verklaring van het feit, dat door middel van het eene oplosmiddel

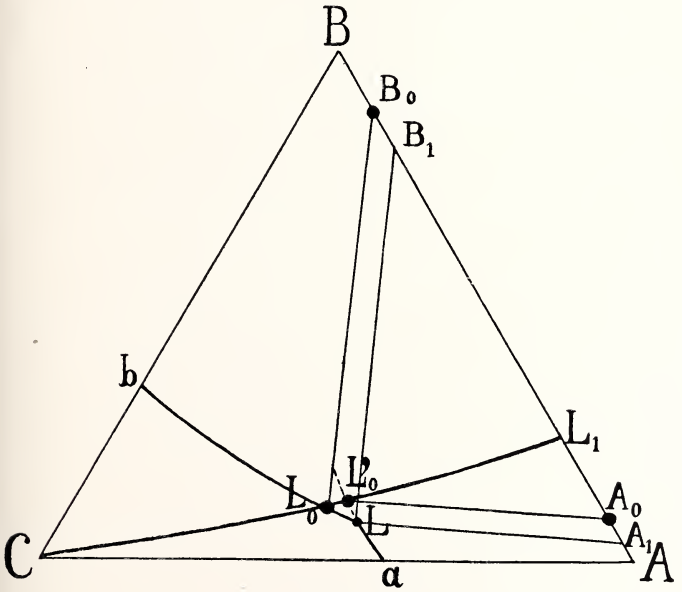


Fig. 2.

uit den stabielen vorm, de metastabiele kan verkregen worden, terwijl een ander oplosmiddel steeds de stabiele modificatie levert.

Ligt de lijn voor het innerlijk evenwicht, zooals Fig. 2 aangeeft, dus boven L, d. w. z. is bij de beschouwde temperatuur B_0 stabiel en liggen L_0 en L'_0 sterk aan den A-kant, dan is om dezelfde reden de *mogelijkheid* te verwachten, dat, wanneer men B_0 in C oplost, bij lagere temperatuur uit de oververzadigde oplossing zich de metastabiele modificatie A_0 afscheidt.

Daar waar zich dit verschijnsel voordoet, zal het een interessant probleem zijn de ligging van de punten L, L_0 en L'_0 bij een bepaalde temperatuur te bepalen, om zoo doende na te gaan, in hoe verre de hier gegeven verklaring juist is.

Amsterdam, 24 Juni 1915. *Anorg. Chem. Lab. d. Universiteit.*

Natuurkunde. — De Heer Lorentz biedt eene mededeeling aan van den Heer Dr. H. K. de Haas: *„Een bevestiging van het relativiteitsbeginsel"*.

(Mede aangeboden door den Heer Zeeman.)

De volgende beschouwingen, steunend op een negatief uitgevallen experimenteel onderzoek [1]) omtrent de vraag: behoeft de gravitatie tijd te harer verbreiding in de ruimte, bevestigen één der hoofdstellingen van het relativiteits-beginsel met een nauwkeurigheid van hooger orde, dan voor licht mogelijk is. Eenig effect, voortspruitend uit de relatieve beweging van materie en aether, gedurende eenig oogenblik juist tegengesteld aan de beweging van 30 K.M. + of — de apexbeweging-componente in de richting dier 30 K.M. per sec. een half etmaal later, kan voor de gravitatie uitgesloten worden tot $\left(\frac{1}{10.000}\right)^{6\frac{1}{2}}$ nauwkeurig.

Aan de uiteinden van een wringbalans werden twee even zware bollen tegenover elkaar gehangen, de ééne van platina (s. gew.: 21,5) de andere van paraffine (s. gew.: 0,87).

De instrumenteele constanten waren:

Gewicht:	Gram:	Traagheidsmoment (c.M² gr.).
Platina-bol,	11,6628	2189
Paraffine-bol,	11,6612	2199
Balk,	2,1670	145
2 eindhaakjes,	$2 \times 0{,}0364$	14
Ophanghaak + spiegel		± 3
		$Q = 4550$

[1]) Uitvoeriger: Verslag der voordrachten v. leden v. h. Bat. Gen. te Rotterdam. Band 1. 1915.

De afstand der eindhaakjes tot (middelste) ophanghaak:

13,70 c.M. ± 0,01

De halve slingertijd: $\vartheta = 340'' \pm 1.$

De afstand, tusschen het aan den balk bevestigde spiegeltje, waarop de lichtstraal teruggekaatst werd, en de film, waarop de bewegingen van den lichtstraal gephotographeerd werden, bedroeg 410 c.M. ± 0,5.

Uit de formule $\vartheta = \pi \sqrt{\frac{Q}{K(57,3^5)}}$ laat zich berekenen, dat 1 m.M. blijvende uitslag van het scherp afleesbare lichtbeeld op de film beantwoordde aan een horizontale kracht, loodrecht op den balk, van $3,45 \times 10^{-6}$ dyne op één der bollen, of van $2,96 \times 10^{-7}$ dyne per gram materie van één bol.

De film werd door een registreer-uurwerk, gedurende 86 uur aaneen, vertikaal achter een smalle horizontale spleet, in een lichtdicht kastje, voortbewogen, circa 3,4 m.M. per uur.

Elk uur liet een door een pendule, electrisch in beweging gebrachte verlichtingsinrichting een straal op de spleet vallen, zóó, dat er een in m.M. verdeelde tijdlijn genoteerd werd.

Na vele moeilijkheden, voortspruitend uit een gevoeligheid, die betrekkelijk groot bleek ten opzichte van allerlei stoornissen, welke een rustigen evenwichtsstand verhinderden, gelukte het, op meerdere filmen rechte lijnen te registreeren, zóó recht, dat niet 1 m.M. van de rechte lijn afgeweken werd.

Bedenken we, dat eenig effect door den „aetherwind" 's morgens naar links, 's avonds naar rechts, of omgekeerd zou uitvallen, dan mag een kracht op één der bollen, of juister een krachtsverschil op de 2 bollen, van $1,48 \times 10^{-7}$ dyne per gram, uitgesloten geacht worden. En dit kleine bedrag ontbrak, terwijl de aether door een krachtveld van trillioenen dynen intermoleculaire attractie stormde; het „eigen" gravitatieveld in één gram platina toch is zoo krachtrijk!

De grootte-orde van het aantal dynen gezamelijke intermoleculaire attractie laat zich voor paraffine en platina, daar de physische constanten dezer stoffen, noodig ter directe berekening, onbekend zijn, niet direct doch slechts benaderend uit het bedrag aller intermoleculaire attractie in 1 c.M³ water, afleiden. We maken daarbij gebruik van de onderstelling dat de attractie tusschen de moleculen, in vloeibare, en in vaste materie, bij zelfde soortelijke dichtheid, gelijk zoude zijn. De betrekkelijk geringe smeltingswarmte van ijs, en de geringe liniaire inkrimping bij het smelten van ijs, doen zulks oorbaar achten, een font voor water en ijs, van 2 × te groot, of 2 × te klein totaal bedrag der attractie is onwaarschijnlijk.

Voor water is de kracht, waarmede het buitenste laagje moleculen naar binnen getrokken wordt, 10700 atmospheeren of $1{,}1 \times 10^{10}$ dyne per c.M.^{2} (VAN DER WAALS).

De meer naar binnen gelegen moleculen trekken elkaar wel niet minder aan; ze trekken elkaar ook met $1{,}1 \times 10^{10}$ dyne aan, omdat de werkingsspheer dier attractie niet over één molecule-doorsnede heen reikt, de straal dier spheer r wordt aangegeven $1{,}5 \times 10^{-8}$ c.M. (MINKOWSKI), terwijl een molecule $2{,}9 \times 10^{-8}$ groot is.

Er liggen circa $3{,}45 \times 10^7$ moleculen per c.M., en dus evenveel laagjes. In de 3 richtingen der ribben van 1 c.M.^{3} water vinden we $3 \times 1{,}1 \times 10^{10} \times 3{,}45 \times 10^7 = 1{,}14 \times 10^{18}$ dyne gezamenlijke intermoleculaire kracht. Dat de werkingsspheer kleiner is dan de doorsnede van één molecule, waarop de juistheid van 't bedrag $1{,}14 \times 10^{18}$ steunt, laat zich controleeren door de verdampingswarmte van water, of zelfs van ijs (0,62 groote calorie) als maat van den arbeid, noodig om 1 gram in losse moleculen uitéén te kunnen trekken, in beschouwing te nemen. Die arbeid bedraagt voor ijs 260 K.Gr. M., of $2{,}6 \times 10^{10}$ erg. Uit de vergelijking $2{,}6 \times 10^{10}$ erg $= 3 \times 1{,}1 \times 10^{10}$ dyne $\times\ 3{,}45 \times 10^7 \times r$ vinden we $r = 2{,}28 \times 10^{-8}$, alzoo *kleiner* dan 1 molecule.

Hoeveel attractie vinden we nu in platina, of in paraffine?

VAN DER WAALS geeft den intermoleculairen druk aan als evenredig met s. gew.^{2}. De som der attracties evenzoo; in *even groote* bollen dus ook evenredig met s. gew.^{2}, doch in *even zware* bollen evenredig met s. gew.^{1}, mits er evenveel laagjes moleculen per c.M.^{1} zouden liggen, wat niet het geval is. Waar het s. gew. van platina 21,5 is, en 't moleculair gewicht 194, laat zich berekenen, dat er $1{,}26 \times$ 't aantal moleculen in water per lengte-eenheid liggen; evenzoo voor paraffine, s. gew.: 0,87 en moleculaire gewicht ($C_{22}H_{24}$) 286, liggen er $0{,}38 \times$ 't aantal moleculen in water, per c.M.^{1}.

We vonden in 1 gram water de gezamenlijke intermoleculaire attractie $1{,}14 \times 10^{18}$ dyne, we leiden daaruit af voor

1 gram platina $1{,}14 \times 10^{18} \times 21{,}5 \times 1{,}26 = 30{,}9 \times 10^{18}$ dyne
1 gram paraffine $1{,}14 \times 10^{18} \times 0{,}87 \times 0{,}38 = 0{,}37 \times 10^{18}$ dyne

per gram een surplus van 30×10^{18} dyne in platina.

Indien de aetherbeweging door de 2 bollen eenige aberratie verwekt had, zouden we aan mogen nemen, dat van de $0{,}37 \times 10^{18}$ dyne per gram paraffine, een even groote fractie aberreerde als van $0{,}37 \times 10^{18}$ dyne in platina, immers aberratie-hoeken en daarmede eventueel aanwezige aberratie-componenten, berusten uitsluitend op snel-

heidsverhoudingen. De gelijke bedragen uit $0{,}37 \times 10^{18}$ door aberratie ontstaan, kunnen door een wringbalans, als principieel daarvoor ongeschikt, nimmer aangetoond worden.

Maar eventueele richtings-veranderingen, aberratie van het surplus van 3×10^{19} dyne per gram platina, zou de balans zeer zeker aanwijzen.

Van deze 3×10^{19} dyne attractie komt slechts $\frac{2}{3}$ voor aberratie in aanmerking, n.l. slechts de som aller krachten, in de 2 richtingen loodrecht de beweging, doch *niet* de krachten evenwijdig de translatierichting.

Brengen we nu nog in rekening, dat elke enkele krachtlijn, op 2 moleculen aangrijpt, 2 krachten geeft, elk gelijk aan de spanning langs die krachtlijn. Wel zijn die 2 krachten in rust precies gelijk, en precies tegengesteld, haar *som*, is als zoodanig n u l, maar indien er eenig aberratie effect ware, zouden de geaberreerde componenten, hoewel uit tegenstelde krachten ontstaan, elk evenwijdig de bewegingsrichting, dus onderling evenwijdig en onderling gelijk gericht uitvallen, *hun som* zou zich in 't experiment openbaren.

Om een voorbeeld te noemen: denken we ons twee gelijke moleculen, A, en B, elkaar in rust aantrekkend met een kracht K, langs de verbindingslijn AB. Bewegen zich nu die moleculen door den aether loodrecht de verbindingslijn, dan zal, indien de gravitatie tijd behoeft te harer verbreiding, het op A werkende agens niet meer volgens AB punt A bereiken, doch uit een geabereerde richting, die een hoek met AB maakt (in 't vlak door AB en de translatierichting gedacht). De niet langs de verbindingslijn AB gerichte werking zou een krachtcomponente $\perp AB$ opleveren, in A, maar in B zal een gelijke krachtcomponente ontstaan en wel beider componenten gelijk gericht ondanks 't gesproten zijn uit tegengesteld gerichte krachten.

We achten in onze proef, in den platina bol per gram $\frac{2}{3} \times 2 \times 3 \times 10^{19}$ dyne attractie aanwezig, waarvan de recht geregistreerde lijn de aanwezigheid van $1{,}48 \times 10^{-7}$ dyne aberratie-componente uitsloot; niet $1{,}48 \times 10^{-7}$ op 4×10^{19} dyne, d. w. z. niet $\frac{1}{2{,}7 \times 10^{26}} \times$ het gezamenlijk krachtencomplex trad naar buiten.

We zullen den factor 2,7 geen waarde toekennen, gedachtig aan onze afleidingswijze; ronden we op machten van 10 af, dan volgt uit de rechtgeregistreerde lijn, dat „de aetherwind" de richting der intermoleculaire krachten *niet* deed afwijken van de door Newton geeischte richting, een hoekje toch, afwijkend van de verbindingslijn,

klein $\frac{1}{10^{26}}$, kan uitgesloten worden, een afwijking tusschen de in de wet van NEWTON aangegeven richting, n.l. de verbindingslijn, en de attractie richting, door de relatieve aetherbeweging van 2×30 K.M. per sec. blijft *beneden* dit bedrag van $\frac{1}{10^{26}}$; de afdwaling, indien zij er al is, bedraagt minder dan

1 mikron op 100 lichteeuwen afstand.

Natuurkunde. — De Heer LORENTZ biedt eene mededeeling aan van den Heer P. WEISS en Mej. E. D. BRUINS: „*De magnetische susceptibiliteit en het aantal magnetonen van het nikkel in oplossingen van nikkelzouten.*".

(Mede aangeboden door den Heer KAMERLINGH ONNES).

§ 1. Het doel van dit onderzoek was na te gaan, hoe in verband met de magnetonentheorie de magnetische susceptibiliteit van het nikkel in oplossingen van nikkelzouten afhangt van de concentratie van het nikkel in de oplossing. Het onderzoek werd uitgevoerd naar de door PICCARD verbeterde stijghoogte methode van QUINCKE [1]).

Voor en na iedere reeks van metingen werd het water gemeten, waarvan de specifieke susceptibiliteit of magnetiseeringscoëfficient in de laatste jaren met groote nauwkeurigheid volgens verschillende methoden is bepaald.

Voor dezen coëfficient geeft SÉVE: $-0.725.10^{-6}$ bij 22° C. [2])
PICCARD: $-0.7193.10^{-6}$ bij 20° C. [1])
DE HAAS en DRAPIER: $-0.721.10^{-6}$ bij 21° C. [3])

In de volgende berekeningen is gebruikt de door PICCARD gegeven waarde $\chi_{water\ 20^0} = -0.7193.10^{-6}$.

De magnetiseeringscoefficient χ_L van de oplossing wordt berekend met de formule:

$$\chi_L = \frac{k_1}{\gamma_1} + \frac{h_1}{h}\left(\chi_{water} - \frac{k}{\gamma}\right) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (I)$$

waarin: $h_1 =$ de gemeten stijghoogte van de oplossing,

[1]) Die Magnetisierungskoeffizienten des Wassers und des Sauerstoffs. Promotionsarbeit von A. PICCARD. Arch. de Genève 1913.

[2]) SÈVE. Paris 1912. Thèse. Ann. Chim. phys. (8) 27 p. 189—244. 1912.

[3]) DE HAAS und DRAPIER. Annalen der Physik. Band 42. p. 673—684. 1913.

k_1 = de susceptibiliteit van de lucht, die zich boven den meniscus der oplossing bevindt, deze is bij 20° C. en 760 m.m. druk $= 0.0294 \,.\, 10^{-6}$,

dus $k_1 = 0.0294.10^{-6} \frac{p_1}{760} \left(\frac{293}{T}\right)^2$;

hierin is p_1 = de barometerstand verminderd met de vochtigheid van de lucht,

γ_1 = de dichtheid der oplossing,

h = de gemeten stijghoogte van het water,

k = de susceptibiliteit van de lucht, die zich boven den meniscus van het water bevindt,

γ = de dichtheid van het water.

Bevat de oplossing $x^0/_0$ van het nikkelzout, dan is volgens de wet van WIEDEMANN:

$$\chi_L = \frac{(100 - x)\,\chi_{water} + x\chi_{Nizout}}{100} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (11)$$

Deze χ_{Nizout} vermenigvuldigd met het molekulair gewicht van het bedoelde nikkelzout geeft den molekulairen magnetiseeringscoëfficient χ^m. Uit χ^m vindt men den magnetiseeringscoëfficient χ^a_{Ni} van het nikkelatoom door een correctie aan te brengen voor het diamagnetisme van het anion.

Hiervoor werd genomen

$$\chi^m_{Cl_2} = -\,0.40 \,.\, 10^{-6}$$
$$\chi^m_{SO_4} = -\,0.37 \,.\, 10^{-6}$$
$$\chi^m_{(NO_3)_2} = -\,0.36 \,.\, 10^{-6}$$

deze getallen zijn afgeleid uit de door PASCAL gegevene door een correctie aan te brengen voor de waarde van χ_{water}, die door PASCAL $-\,0.75 \,.\, 10^{-6}$ genomen werd.

Uit χ^a_{Ni} berekent men volgens de formule $\sigma_0 = \sqrt{(3RT \,.\, \chi_a)}$ het magnetisch moment van het nikkel per gramatoom bij het absolute nulpunt.

$n = \frac{\sigma_0}{1123{,}5}$ geeft ten slotte het aantal magnetonen van het nikkelatoom.

§ 2. Ten eerste werden onderzocht de waterige oplossingen van $NiSO_4$, $NiCl_2$ en $Ni(NO_3)_2$.

Zij werden bereid uit gedistilleerd water en cobaltvrije nikkelzouten van KAHLBAUM.

De concentratie werd bepaald door de meest geconcentreerde oplossing te analyseeren volgens de electrolytische methode[1]) met een net van platina als kathode en een spiraal van platina als anode. De overige oplossingen werden door verdunning uit de geanalyseerde afgeleid; ter contrôle werden enkele geanalyseerd. Zoo werd bijv. voor een oplossing, die naar de wijze van bereiden 3,641 % $NiCl_2$ moest bevatten bij één analyse gevonden 3,643 % en bij een tweede 3,640 %.

De volgende tabel geeft de verkregen uitkomsten; in de 5e kolom zijn de waarden aangegeven van χ^a_{Ni} gereduceerd op 20° C. volgens de wet van Curie (vgl. § 5).

Alvorens uit de verkregen resultaten gevolgtrekkingen te maken, moet de nauwkeurigheid ervan worden nagegaan. De fout in de gebruikte waarde van χ_{water} is niet grooter dan hoogstens 3‰; [2]) hiervan zijn 2‰ het gevolg van de fout in de ijking van het normaalveld. De verhouding van de susceptibiliteit van de oplossing tot die van het water is echter onafhankelijk van de onzekerheid in het veld, daar in dit onderzoek eigenlijk de verhouding der susceptibiliteit van de oplossing tot die van het water bepaald wordt, is dus in die gevonden verhouding alleen de onnauwkeurigheid van de bepaling der stijghoogte, die hoogstens 1‰ was, terwijl in de einduitkomsten dan ook nog de onzekerheid van χ_{water} blijft bestaan.

Uit de analyse resultaten blijkt, dat de fout in de concentratie steeds beneden 1‰ blijft.

Men kan dus zeggen, dat binnen de grenzen der waarnemingsfouten de waarde van $\chi^a_{Ni\ 20°C}$ en dus ook het aantal magnetonen onafhankelijk schijnt te zijn van den aard van het zout en van de concentratie der oplossing. Dit resultaat is in overeenstemming met dat van Cabrera [3]), die bij zijn onderzoek over de waterige oplossingen der nikkelzouten ook de atoomsusceptibiliteit onafhankelijk vond van de concentratie en van den aard van het zout. Voor het aantal magnetonen van het nikkelatoom in oplossingen van $NiSO_4$, $NiCl_2$ en $Ni(NO_3)_2$ geeft hij respectievelijk de getallen 16,07, 16,03 en 16,02.

Het aantal magnetonen van het nikkel in opgeloste nikkelzouten schijnt dus binnen de grenzen der waarnemingsfouten een geheel getal te zijn en geeft als zoodanig steun aan de magnetonentheorie.

§ 3. Vervolgens werden de ammoniakale oplossingen der nikkel-

[1]) Treadwell. Quantitative Analyse.

[2]) A. Piccard, ibid. p. 53.

[3]) Cabrera, Moles et Guzman, Arch. de Genève T. XXXVII, p. 330, 1914.

Waterige oplossingen van $NiSO_4$.

	% $NiSO_4$	T	$\chi^m_{NiSO_4} \cdot 10^5$	$\chi^a_{Ni} \cdot 10^5$	$\chi^a_{Ni\ 20°\ C.} \cdot 10^5$	n
param.	24.154 [1]	291°.6	443.7	447.3	445.2	16.05
param.	16.345	291.3	444.0	447.7	445.0	16.05
param.	10.341	290.4	444.7	448.4	444.4	16.05
param.	3.116	290.2	446.6	450.3	446.0	16.07
				Gemiddelde:	445.1	16.06

Waterige oplossingen van $NiCl_2$.

	% $NiCl_2$	T	$\chi^m_{NiCl_2} \cdot 10^5$	$\chi^a_{Ni} \cdot 10^5$	$\chi^a_{Ni\ 20°\ C.} \cdot 10^5$	n
param.	22.690 [2]	289°.3	446.6	450.7	445.0	16.05
param.	16.121	289.3	447.2	451.2	445.5	16.06
param.	9.516 [3]	291.2	444.8	448.8	446.1	16.07
param.	5.890	291.1	443.6	447.6	444.7	16.05
param.	3.641	290.9	443.4	447.5	444.3	16.04
param.	3.156	289.2	446.2	450.2	444.4	16.02
diam.	1.244	290.8	444.3	448.3	444.9	16.05
diam.	0.623	290.8	442.8	446.8	443.4	16.03
				Gemiddelde:	444.8	16.05

Waterige oplossingen van $Ni(NO_3)_2$.

	% $Ni(NO_3)_2$	T	$\chi^m_{Ni(NO_3)_2} \cdot 10^5$	$\chi^a_{Ni} \cdot 10^5$	$\chi^a_{Ni\ 20°\ C.} \cdot 10^5$	n
param.	37.164 [4]	289°.4	445.9	449.5	444.0	16.03
param.	26.953	289.4	447.9	451.5	445.9	16.07
param.	14.873	289.3	447.9	451.5	445.8	16.07
param.	7.098	289.3	448.0	451.7	446.0	16.07
diam.	1.016	289.2	447.8	451.4	445.5	16.06
				Gemiddelde:	445.4	16.06

[1]) Gemiddelde der uitkomsten van twee analyses: 24.154 en 24.154.
[2]) Gemiddelde der uitkomsten van twee analyses: 22,695 en 22,685.
[3]) Gemiddelde der uitkomsten van twee analyses: 9,513 en 9,519.
[4]) De analyses gaven 37,164% en 37.131%, de eerste waarde is gebruikt, omdat de tweede minder betrouwbaar was.

zouten onderzocht. Voegt men ammoniak toe aan een waterige oplossing van een nikkelzout, dan ontstaat de blauw gekleurde oplossing van de complexe nikkel-ammoniakverbinding. Daar bij deze oplossingen door de sterke verdamping van den ammoniak de correctie voor de magnetische susceptibiliteit van de lucht niet met voldoende nauwkeurigheid berekend kon worden, werden de metingen van de ammoniakale oplossingen onder een atmosfeer van waterstof en ammoniak uitgevoerd, daarvoor werd de waterstof geleid door een waschflesch, die een waterige NH_3-oplossing bevatte van ongeveer dezelfde NH_3-concentratie als de te onderzoeken oplossing. De magnetische susceptibiliteit van deze atmosfeer is zoo gering, dat zij gelijk aan nul kan worden gesteld, dus wordt formule (I), daar bij deze metingen ook de watermetingen onder een waterstofatmosfeer werden uitgevoerd:

$$\chi_L = \frac{h_1}{h}\,\chi_{water} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (I')$$

De berekening van $\chi_{\text{Ni zout}}$ uit χ_L geschiedt bij de ammoniakale oplossingen analoog aan de berekening van $\chi_{\text{Ni zout}}$ uit χ_L bij de waterige oplossingen. Echter moet hierbij niet alleen met de susceptibiliteit van het water maar ook met die van den ammoniak rekening gehouden worden.

De metingen van waterige oplossingen van ammoniak gaven voor χ_{NH_3}:

$$\begin{aligned} &-0{,}947.10^{-6} \\ &-0{,}950.10^{-6} \\ &-0{,}942.10^{-6} \\ &-0{,}954.10^{-6} \\ \text{Gemiddelde:}\quad &-0{,}948.10^{-6} \end{aligned}$$

terwijl Pascal geeft: $\chi_{NH_3} = -0{,}881.10^{-6}$.

In plaats van formule (II) komt nu:

$$\chi_L = \frac{(100-x-y)\,\chi_{\text{water}} + y\,\chi_{NH_3} + x\,\chi_{\text{Ni zout}}}{100} \quad . \quad . \quad (II')$$

waarin x het procent aan nikkelzout, y dat aan ammoniak aangeeft.

Daar bij de voorloopige proeven bleek, dat bij een *zelfde* concentratie van het nikkelzout voor $\chi_{\text{Ni zout}}$ berekend met formule (II') binnen de waarnemingsfouten steeds een zelfde waarde werd gevonden bij *verschillende* ammoniakconcentratiën, mocht hieruit worden besloten, dat de χ_{NH_3} dezelfde waarde heeft onverschillig in hoeverre de ammoniak aan het nikkelzout gebonden is, dan wel zich vrij in de oplossing bevindt. Men kan dus de susceptibiliteit als een addi-

tieve eigenschap opvatten en de correctie voor den ammoniak eenvoudig afleiden uit het geheele ammoniakgehalte.

De volgende tabel geeft de uitkomsten verkregen met de ammoniakale oplossingen:

Uit de verkregen uitkomsten kan men de gevolgtrekking maken, dat voor de ammoniakale oplossingen de $\chi^a_{Ni\,20^0C.}$ en dus ook de magnetongetallen iets kleiner uitvallen dan de overeenkomstige grootheden voor de waterige oplossingen en wel is dit verschil binnen de grenzen der waarnemingsfouten voor de drie onderzochte zouten even groot, bijv. voor het magnetongetal vindt men als verschil 0.47 0.48 en 0.49 respectievelijk voor de $NiSO_4$, $NiCl_2$ en $Ni(NO_3)_2$ oplossing.

§ 4. Toevoeging van H_2SO_4 bij een waterige oplossing van $NiSO_4$ en van $(NH_4)_2SO_4$ bij eene ammoniakale oplossing van $NiSO_4$ bleek geen invloed te hebben op het magnetongetal.

% $NiSO_4$	% H_2SO_4	n
3.619		16.01
3.241	9.493	16.02

% $NiSO_4$	% NH_3	% $(NH_4)_2SO_4$	n
3.659	8.308		15.46
3.187	7.238	12.884	15.48

§ 5. Ten slotte werd onderzocht, hoe de χ^a_{Ni} van de temperatuur afhangt door metingen van een waterige $NiCl_2$-oplossing bij 6°.0, 16°.7 en 89°.7 C. en van een ammoniakale $NiCl_2$-oplossing bij 6°.7 18°.8, 20°.2 en 56°.2 C.

Daar alleen dat gedeelte van de buis, dat zich in het magnetisch veld bevindt, gebracht was op de temperatuur T terwijl het overige deel van de buis en het bakje, waarin zij uitmondt op kamertemperatuur t° C. waren, moest een correctie worden aangebracht voor de inhomogeniteit van de vloeistof in de buis en het bakje; dus wordt formule (I')

$$\chi_L = \frac{h_1 \gamma_T}{h} \chi_{water}$$

waarin γ_T = de dichtheid der oplossing bij de temperatuur T,

γ_t = de dichtheid der oplossing bij de kamertemperatuur t.

De voor de berekening van γ_T noodige uitzettingscoefficienten werden bepaald:

Ammoniakale oplossingen van $NiSO_4$. [1])

	$\%$ $NiSO_4$	$\%$ NH_3	T	$\chi^m_{NiSO_4} \cdot 10^5$	$\chi^a_{Ni} \cdot 10^5$	$\chi^a_{Ni\ 20°C.} \cdot 10^5$	n
param.	4.441	8.628	290.1°	419.7	423.4	419.2	15.58
param.	3.244	8.061	290.0	419.9	423.6	419.3	15.58
diam.	2.527	6.225	290.0	420.3	424.0	419.7	15.59
diam.	1.522	6.557	293.1	415.1	418.7	418.9	15.57
diam.	1.078	3.479	291.0	420.5	424.2	421.2	15.62
diam.	0.535	2.937	291.1	421.0	424.7	421.9	15.63
					Gemiddelde:	420.0	15.59

Ammoniakale oplossingen van $NiCl_2$. [2])

	$\%$ $NiCl_2$	$\%$ NH_3	T	$\chi^m_{NiCl_2} \cdot 10^5$	$\chi^a_{Ni} \cdot 10^5$	$\chi^a_{Ni\ 20°C.} \cdot 10^5$	n
param.	4.342	6.875	290.9°	417.6	421.6	418.6	15.57
param.	3.141	7.517	291.0	417.0	421.0	418.2	15.56
diam.	2.209	6.704	289.4	418.2	422.3	417.1	15.54
diam.	1.688	4.478	290.8	417.5	421.5	418.4	15.56
diam.	1.197	3.744	289.4	420.1	424.2	419.0	15.58
diam.	0.569	1.901	289.5	421.5	425.6	420.5	15.60
					Gemiddelde:	418.6	15.57

Ammoniakale oplossingen van $Ni(NO_3)_2$. [3])

	$\%$ $Ni(NO_3)_2$	$\%$ NH_3	T	$\chi^m_{Ni(NO_3)_2} \cdot 10^5$	$\chi^a_{Ni} \cdot 10^5$	$\chi^a_{Ni\ 20°C.} \cdot 10^5$	n
param.	5.276	5.520	290.9°	417.2	420.8	417.8	15.55
param.	4.262	6.692	290.9	417.5	421.2	418.1	15.56
diam.	3.032	4.566	291.2	418.5	422.1	419.5	15.58
diam.	2.556	5.639	289.6	421.0	424.6	419.7	15.59
diam.	1.919	5.512	289.5	421.0	424.7	419.6	15.59
diam.	1.041	4.918	289.5	420.7	424.4	419.3	15.58
					Gemiddelde:	419.0	15.57

[1]) Deze oplossingen werden bereid door verdunning en vermenging van een waterige $NiSO_4$-oplossing, waarvoor twee analyses gaven 16,587 en 16,592 $\%$ $NiSO_4$ en een oplossing van ammoniak in water, waarvoor bij 2 analyses werd gevonden 11,53 en 11,49 $\%$ NH_3. De ammoniak analyses geschiedden door titratie met $^1/_2$ normaal zoutzuur.

[2]) Deze oplossingen werden bereid door verdunning en vermenging van een waterige oplossing van $NiCl_2$, waarvoor twee analyses gaven 17.216 en 17.190 $\%$ $NiCl_2$ en een oplossing van ammoniak voor het gehalte waarvan bij twee analyses werd gevonden 11.782 en 11.783 $\%$ NH_3.

[3]) Deze oplossingen werden bereid door verdunning en vermenging van een waterige oplossing van $Ni(NO_3)_2$, waarvoor twee analyses gaven 19.539 en 19.514 $\%$ $Ni(NO_3)_2$ en dezelfde NH_3-oplossing als bij de ammoniakale $NiCl_2$ oplossingen.

Uitzettingscoefficient van de waterige $NiCl_2$-oplossing met een gehalte van 4.614 % $NiCl_2$ tusschen 5°.0 C. en 18°.8 C.: 0.00021
tusschen 5°.9 C. en 22°.0 C.: 0.00017
Gemiddelde: 0.00019
tusschen 18°.8 C. en 89°.5 C.: 0.00042
tusschen 22°.0 C. en 90°.3 C.: 0.00044
Gemiddelde: 0.00043

Uitzettingscoefficient van de oplossing bevattend 4.611 % $NiCl_2$ en 6.782 % NH_3 tusschen 4°.8 C. en 19°.1 C.: 0.00023
tusschen 3°.7 C. en 19°.8 C.: 0.00018
Gemiddelde: 0.00020
tusschen 19°.1 C. en 59°.0 C.: 0.00037
tusschen 19°.8 C. en 60°.8 C.: 0.00039
Gemiddelde: 0.00038

Ook deze metingen werden onder een waterstof atmosfeer uitgevoerd en gaven als resultaten:

% $NiCl_2$	T	$\chi^a_{Ni} . 10^5$	$\chi^a_{Ni} . T$	t
4.614	279.0	466.7	1.302	19.1 C.
4.614	289.7	450.7	1.306	16.7
4.614	362.7	357.7	1.297	18.4

Gemiddelde: 1.302

$\chi^a_{Ni} . T$ berekend uit het boven gevonden gemiddelde 444.8 voor $\chi^a_{Ni\ 20^0\ C.}$ geeft **1.303**.

% $NiCl_2$	% NH_3	T	$\chi^a_{Ni} . 10^5$	$\chi^a_{Ni} . T$	t
4.611	6.782	279.7	434.9	1.216	20.9 C.
4.611	6.782	291.8	418.9	1.222	18.8
4.605	6.800	293.2	418.2	1.226	21.2
4.605	6.800	329.2	372.3	1.226	20.6

Gemiddelde: 1.223

$\chi^a_{Ni} . T$ berekend uit het boven gevonden gemiddelde 418.6 voor $\chi^a_{Ni\ 20^0\ C.}$ geeft **1.226**.

Uit de verkregen uitkomsten blijkt, dat binnen de grenzen der waarnemingsfouten de atoomsusceptibiliteit van het nikkel in oplossingen van nikkelzouten de wet van CURIE volgt.

Zürich, Juli 1914. *Eidgenössisches Physikgebäude.*

Natuurkunde. — De Heer LORENTZ biedt eene mededeeling aan van den Heer P. WEISS en Mej. C. A. FRANKAMP: *„Magneto-chemisch onderzoek van ferro-zouten in oplossing"*.

(Mede aangeboden door den Heer KAMERLINGH ONNES).

Onderzocht werden ferrosulfaat 7 aq. en het ammoniakale dubbelzout ferro-ammoniumsulfaat 6 aq.

Van de, zich tusschen de poolschoenen van een WEISS-magneet bevindende, oplossing wordt, volgens de methode van QUINCKE, zooals ze ten slotte door PICCARD[1]) is verbeterd, de stijghoogte gemeten. IJksubstantie is gedistilleerd water, dat ook tot 't bereiden der oplossingen werd gebruikt.

Volgens de vergelijking:

$$\chi = \frac{k_{o_1}}{\varrho_{\text{opl.}}} + \frac{h}{h'}\left(\chi' - \frac{k_{o_2}}{\varrho'}\right)$$

wordt uit de stijghoogte de magnetiseerings-coëfficient berekend en wel zoo, dat χ de gezochte coëfficient is, χ' die van 't water, k_{o_1} en k_{o_2} de susceptibiliteiten voorstellen van de lucht bij de bijbehoorende gemiddelde temperaturen, eindelijk h en h' de stijghoogten resp. van de oplossing en van water aangeven.

De beteekenis der ϱ's is duidelijk.

Met behulp van de stelling van WIEDEMANN

$$\chi = \left(1 - \frac{x}{100}\right)\chi' + \frac{x}{100}\chi_o$$

waarin x in gewichtsprocenten het gehalte aan watervrij zout aangeeft, berekent men χ_o, die, vermenigvuldigd met het mol. gewicht van het zout, den moleculairen magnetiseeringscoëfficient levert.

Volgt de correctie voor het diamagnetisme der overige bestanddeelen, en uit den zoo verkregen magnetiseeringscoefficiënt χ_a voor 't atoom ijzer wordt naar de bekende formules

$$\sigma_{m_0} = \sqrt{3RT\chi_a}$$

en

$$n = \frac{\sigma_{m_0}}{1123.5}$$

het aantal magnetonen berekend.

σ_{m_0} is de maximale waarde bij het absolute nulpunt van de moleculaire magnetiseering, terwijl 1123.5 de middelwaarde van het z.g. grammagneton voorstelt[2]).

Daar ferrozouten, en ferrosulfaat in 't bijzonder aan de lucht en zelfs in oplossing gemakkelijk oxydeerbaar zijn, werden reeds na

[1]) A. PICCARD. Diss. 1913 Zürich.

[2]) P. WEISS. Physik. Zeitschrift 1911 S. 985.

korten tijd de metingen in een magnetisch-indifferente waterstofatmosfeer uitgevoerd — hetgeen ook de berekeningen aanmerkelijk vereenvoudigt.

Ook werden van toen af aan de oplossingen met uitgekookt water bereid.

De analyse geschiedde zoowel volgens de methode van precipiteeren met ammoniak als volgens die van reductie met kaliumpermanganaat [1]); in 't eerste geval oxydeert men met salpeterzuur tot den totalen overgang in ferri-zout, terwijl in het tweede geval het permanganaat met natriumoxalaat werd gecontroleerd; de tweede methode bleek de meest betrouwbare te zijn. (nauwkeurigheid 4 $^0/_{00}$).

Behalve het ferrosulfaat van Merck, werden alle stoffen door Kahlbaum geleverd. Het ijzerammoniumsulfaat was het z.g. „Mangan-freie Morsche Salz".

Naar aanleiding van de tot dusver onderzochte ferrizouten [2]) liet zich ook hier een afhankelijkheid van het aantal magnetonen van de concentratie verwachten. Nochthans heeft 't onderzoek een volkomen standvastigheid van dit aantal aangetoond, zooals uit de tabellen blijkt:

TABEL I. Ferrosulfaat.

$\chi \cdot 10^6$ oplossing	$\chi_a \cdot 10^4$ na correctie	$n = \frac{\sigma_0}{1123.5}$	T	$^0/_0$ aan zout
— 0.3210	123.3	26.49	288.6°	0.488
— 0.3190	122.9	26.48	288.6	0.492
— 0.3060	121.9	26.46	290.7	0.512
+ 0.00141	122.6	26.45	288.8	0.885
+ 0.02230	122.4	26.56	291.1	0.915
+ 0.2724	121.9	26.46	290.7	1.229
+ 1.2560	122.0	26.45	290.3	2.445
+ 2.3580	122.0	26.47	290.7	3.810
+ 6.1400	121.1	26.52	294.1	8.560
+ 8.1000	123.3	26.56	289.6	10.800
+ 9.0100	121.4	26 57	294.2	12.100
+ 12.1600	123.1	26.55	289.8	15.800
+ 12.4200	122 8	26.56	290.9	16.170
+ 15.8700	121.2	26.54	294.2	20.700

Middelwaarde voor $n = 26.51$.

[1]) Treadwell, Quantitatieve Analyse.

[2]) B. Cabrera et S. Moles, Mai 1913 Arch. des Sc. Ph. et N. Genève, welker uitkomsten eigen, niet gepubliceerde, onderzoekingen grootendeels bevestigden.

TABEL II. Ferro-ammoniumsulfaat.

$\chi . 10^6$ oplossing	$\chi_a . 10^4$ na correctie	$n = \frac{\sigma_0}{1123.5}$	T	% aan zout
— 0.6090	121.5	26.49	293.2°	0.2503
— 0.6060	121.6	26.49	292.2	0.2549
— 0.6020	120.8	26.45	292.5	0.2639
— 0.5120	120.6	26.47	294.4	0.4850
— 0.4070	121.3	26.47	292.3	0.7260
— 0.3970	121.2	26.49	293.0	0.7510
— 0.0573	123.1	26.54	289.3	1.5200
+ 0.1352	122.3	26.50	290 8	1.9700
+ 0.1515	122.7	26.48	289.2	2.0070
+ 0.5440	122.4	26.44	289.0	2.9180
+ 0.5630	121.2	26.44	292.0	2.9800
+ 0.5700	122.0	26.46	290 5	2.9900
+ 0.5870	121.9	26.45	290.5	3.0300
+ 1.2040	121.6	26.48	291.8	4.4700
+ 1.1790	121.2	26.44	291.8	4.4300
+ 1.4400	122.9	26.52	289.6	5 0000
+ 1.8770	122.0	26.50	291.2	6.0200
+ 3.5100	122.6	26.53	290.4	9.7500
+ 3.5800	121.7	26.44	290.9	9.9800
+ 3.8800	121.5	26.50	292.4	10.7100
+ 4.7400	122.9	26.57	290.8	12.5700
+ 5.8200	122.5	26.59	291.9	15.1200
+ 6.8900	123.3	26.59	290.4	17.4500

Middelwaarde voor $n = 26.49$.

Weliswaar scheen aanvankelijk de toestand bij lagere concentraties volstrekt niet zoo eenvoudig; nu eens steeg het magnetongetal tot 27 en daarboven, dan weer daalde het naar 26.

De gedachte aan sporen van verontreiniging lag voor de hand — of bevatte misschien het zout een, zij 't ook geringe, overmaat van zuur?

Evenwel, uit zeer vele waarnemingen, waarbij oplossingen met zeer verschillende toevoegingen van zwavelzuur werden gemeten, bleek steeds opnieuw de onafhankelijkheid van dergelijke invloeden

— en daar bovendien bleek dat de aldus bereide oplossingen bestendiger en dus voor de meting geschikter waren, werden ten slotte de metingen der lagere concentraties slechts aan zure oplossingen verricht.

Nu vertoonde zich ook hier de standvastigheid van n.

Voor de berekening der resultaten werden afzonderlijke metingen met zwavelzuur uitgevoerd en uit de volgende gegevens de middelwaarde voor lagere concentraties $\chi . 10^6 = -0.358$ gebruikt.

De met * gemerkte gegevens zijn afkomstig van Cabrera [1]).

TABEL III. Zwavelzuur.

$\chi_m . 10^6$	%
—0.358	8.250
—0.336*	9.282*
—0.351	24.110
—0.352	27.150
—0.364	43.500
—0.357	46.200
—0.379*	60.300*
—0.389	90.800
—0.392	90.800

Met dat al waren er nog de eerste afwijkingen der sterk verdunde oplossingen en men kon zich afvragen waaraan deze moesten worden toegeschreven.

Het lag voor de hand de verhoogde magnetiseering als gevolg der oxydatie te beschouwen, vooral daar Cabrera en ook wij voor het ferrisulfaat hoogere waarden vonden. Evenwel gaf een oplossing van 0.25% met 1.04% overmaat van zuur, nadat zij in kokend water was verwarmd en weer afgekoeld, volkomen dezelfde waarde.

Deze proef zou als weerlegging kunnen dienen, maar toont te gelijkertijd aan dat de toevoeging van zuur een wezenlijke voorwaarde voor de standvastigheid der oplossing is — zoodat wij hier ten slotte misschien toch hoofdzakelijk met hydrolyse te doen schijnen te hebben die door het zuur wordt teruggedrongen.

Kon men aan den anderen kant de hydrolyse bevorderen en zoo

[1]) Cabrera, Arch. des Sc. Ph. et Nat. Dec. 1913 Genève.

de „verandering met den tijd" die zich in vele gevallen vertoonde, verhaasten, dan zou een positief bewijs geleverd zijn.

Daar echter met sporen NaOH zich reeds een fijnkorrelig neerslag vormt, schijnt een dergelijk onderzoek, langs den weg der metingen, uitgesloten te zijn.

De chemische complicaties, die juist bij ijzerzouten zoo talrijk zijn, bemoeilijken 't onderzoek dezer zouten voortdurend.

Zürich Juli 1913. *Physikgebäude des Eidgenössischen Polytechnikums.*

Anatomie. — De Heer Bolk biedt eene mededeeling aan van den Heer J. A. J. Barge: „*De genetische beteekenis van eenige atlasvariaties*".

(Mede aangeboden door den Heer Boeke).

In een vorige mededeeling, „Over de metamerologische beteekenis van de cranio-vertebraalgrens" [1]) heb ik er de aandacht op gevestigd, dat zich, gelijk ook door waarneming gestaafd wordt, tusschen de caudale schedelgrens en den 1^en^ halswervel, tengevolge van de intersegmentale positie van de craniovertebraalgrens en van het proces der hergeleding van de wervelkolom noodzakelijkerwijze een vrije segmenthelft moet bevinden, kortheidshalve aangeduid als het semisegment I*a*.

Aan het einde van deze mededeeling werd de vraag opgeworpen, tot welke verschijnselen de activeering van de in deze segmenthelft zeer zeker aanwezige osteogenetische potentie aanleiding zou kunnen geven en het voorloopig antwoord hierop luidde, dat m.i. verband gezocht moest worden tusschen de vastgestelde aanwezigheid van het semisegment en een reeks van verschijnselen in het cranio-vertebraalgebied, namelijk de atlas-variaties, de Pro-atlas van Albrecht, de concrescentia atlanto-occipitalis en de manifestatie van den occipitaalwervel.

Het is nu de bedoeling van deze tweede mededeeling, na te gaan welke beteekenis het bestaan van het semisegment heeft voor de morphologische verklaring der atlasvariaties.

Dat ik deze atlasvariaties het eerst behandelen wil, vindt o.a. zijn grond hierin, dat juist de bestudeering van deze variaties de naaste aanleiding is geweest tot de vaststelling van het bestaan der in de vorige mededeeling beschreven Segmenthelft I*a*.

[1]) Verslagen van de Kon. Acad. van Wetenschappen, Wis- en Natuurk. Afd. Mei 1915.

In de beschrijving van den menschelijken atlas vindt men steeds aangegeven, dat het meest- laterale deel van den arcus posterior, dat deel n.l., dat onmiddellijk grenst aan de massa lateralis gekenmerkt wordt door een groeve. Deze groeve, sulcus arteriae vertebralis geheeten, wordt veroorzaakt door den loop der arteria vertebralis, die, komende uit het foramen transversarium atlantis zich achter om de massae laterales buigt en alvorens de membrana atlantooccipitalis posterior te doorboren te zamen met de eerste cervicaalzenuw den arcus posterior kruist. De graad van ontwikkeling dezer groeve vertoont een groote mate van variabiliteit. Nu eens is zij vlak en ondiep, een andere maal ziet men, dat zij tot een alzijdig gesloten kanaal is omgevormd, doordat van den achterrand der massa lateralis naar den bovenrand van den arcus posterior een beenbrugje verloopt, zoodat men dan van een canalis of foramen arteriae vertebralis moet spreken. Deze laatste toestand is verre van zeldzaam, getuige het feit, dat nagenoeg alle leerboeken in hunne atlasbeschrijving er op wijzen.

De nomenclatuur echter bij deze variatie, zoowel van het bedoelde beenbrugje, als van het daardoor van boven begrensde kanaal of foramen is zoo weinig eensluidend, dat het bijna even willekeurig is, zelf een naam ervoor te bedenken als uit de tallooze bestaande een keuze te doen. Van de vele bestaande benamingen voor het bovengenoemde foramen lijken mij foramen atlantoideum posterius (Bolk) en foramen arcuale (Gaupp) de eenvoudigste. Het beenbrugje over dit foramen zou ik ponticulus posterior willen noemen.

Naast deze variatie van den menschelijken atlas is een tweede bekend, welke minder veelvuldig voorkomt. Zij bestaat hierin, dat van de zijkant van den bovenrand der massa lateralis een beenbrugje verloopt naar het meest laterale deel van den bovenrand van den processus transversus atlantis. Ook hierbij wordt dus de arteria vertebralis, thans tezamen met den ramus anterior van de eerste cervicaalzenuw beenig overbrugd en ontstaat er zoodoende een kort kanaal of ringvormige opening. Ter aanduiding van deze opening gebruikt Bolk den naam foramen atlantoideum laterale, terwijl Gaupp voorstelt de benaming over te nemen, die de veeartsen (Ellenberger en Baum) geven aan het bij vele dieren constant voorkomende homologon, het foramen alare. Het beenbrugje, dat dit foramen naar boven afsluit noem ik ponticulus lateralis.

Zooals reeds werd opgemerkt zijn beide variaties in de literatuur bekend. Le Double [1]) geeft de frequentie van het foramen atlant.

[1]) Le Double. Les variations de la colonne vertébrale.

posterius en den ponticulus posterior aan als 11.7%, van het foramen atlantoideum laterale en den ponticulus lateralis als 1.8%.

In de atlasverzameling van het Ontleedkundig Laboratorium te Amsterdam, vond ik op 3360 atlassen er 77 of 2.3% met foramen atlantoideum laterale en 355 of 10.6% met foramen atlantoideum posterius. De cijfers ontleend aan dit materiaal, dat alleen minstens tweemaal zoo groot is als de gezamenlijke verzamelstaten, waaruit LE DOUBLE zijn percentages berekende, wijken van deze laatste dus niet belangrijk af.

Het gelijktijdig optreden van beide variaties aan eenzelfden atlas is o.a. beschreven door BOLK [1]), die een combinatie aantrof van een rechtszijdig foramen atlantoideum laterale en een dubbelzijdig foramen atlantoideum posterius.

Ook LE DOUBLE (l.c.s.) vermeldt een geval, waarin rechtszijdig de beide foramina met de bijbehoorende ponticuli gelijktijdig aanwezig waren.

Uit het mij ten dienste staande materiaal kon ik een reeks bijeenzoeken, waarin alle denkbare coïncidenties der beide variaties vervat zijn, zooals uit het volgende overzicht blijkt.

1°.	For. atl. lat. dubbelzijdig	For. atl. post. dubbelz. bij	2 exempl
2°.	„ „ „ „	„ „ „ links „	2 „
3°.	„ „ „ „	„ „ „ rechts „	1 „
4°.	„ „ „ links	„ „ „ dubbelz. „	3 „
5°.	„ „ „ „	„ „ „ links „	4 „
6°.	„ „ „ „	„ „ „ rechts „	3 „
7°.	„ „ „ rechts	„ „ „ dubbelz. „	6 „
8°.	„ „ „ „	„ „ „ links „	3 „
9°.	„ „ „ „	„ „ „ rechts „	5 „
10°.	„ „ „ afwezig	„ „ „ dubbelz. „	124 „
11°.	„ „ „ „	„ „ „ links „	124 „
12°.	„ „ „ „	„ „ „ rechts „	107 „

De meest merkwaardige gevallen uit deze reeks zijn zeker wel de beide eerste, daar zij bij mijn weten nog niet beschreven zijn. Een ervan is afgebeeld in Fig. 1.

De vraag is nu: welke is van deze variaties de morphologische beteekenis?

---

[1]) L. BOLK. De variaties in het grensgebied tusschen hoofd en halswervelkolom bij den mensch en hunne beteekenis. Nederl. Tijdschr. v. Geneesk. 1899 Dl. I, II, 1900. Dl. I.

L. BOLK. Zur Frage der Assimilation des Atlas am Schädel beim Menschen. Anat. Anzeiger Bd. XXVIII.

Van de onderzoekers, die zich met de beantwoording hiervan hebben bezig gehouden, zijn er vooral drie, die hier de aandacht vragen, n.l. Le Double, Bolk en de Burlet.

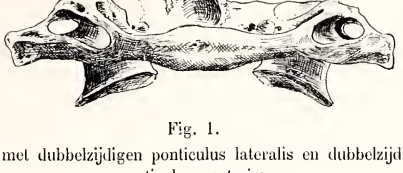


Fig. 1.
Atlas met dubbelzijdigen ponticulus lateralis en dubbelzijdigen ponticulus posterior.

Door Le Double wordt het optreden van de bovenbeschreven ponticuli posteriores louter mechanisch verklaard en beschouwd als de verbeening van een ligament, dat men in de meeste gevallen aantreft tusschen den boven-achterrand van de massae laterales en den bovenrand van het meest laterale deel van den arcus posterior atlantis. Deze verbeening zou tot stand komen onder invloed van de pulsaties der arteria vertebralis.

Ten gevolge van de daar ter plaatse achterwaarts convexe kromming van deze arterie zou elke polsgolf het bovenbeschreven ligament naar achter drukken; hierdoor zou een tractie worden uitgeoefend op het periost van den atlas ter plaatse, waar het ligament bevestiging vindt en onder invloed van den prikkel het osteogenetisch vermogen van het periost worden vergroot. Een door dezelfde oorzaken teweeggebrachte ligamentverbeening wordt door Le Double aangegeven als verklaring van het optreden der ponticuli laterales.

Dat de oorzaak voor het ontstaan der genoemde variaties gelegen zou zijn in de pulsaties der A. vertebralis komt mij zeer onwaarschijnlijk voor. Vooreerst toch is het al zeer weinig waarschijnlijk, dat een zóó typische variatie uitsluitend van uitwendige omstandigheden afhankelijk zou wezen, te meer, daar deze omstandigheden vrijwel constant aanwezig zijn en de frequentie der variatie, hoewel niet onbelangrijk, toch niet zóó groot is, als in overeenstemming met het vrijwel standvastig voorkomen der bovenbedoelde ligamenten en het niet minder standvastig pulseeren der A. vertebralis zou mogen verwacht worden. Er zijn echter nog andere overwegingen, die ons de verklaring van Le Double weinig aannemelijk doen schijnen. Gesteld toch, dat werkelijk de door de pulsaties der A. vertebralis teweeggebrachte periostprikkel de oorzaak zou zijn van het optreden der ponticuli posteriores en laterales, dan zou het toch

minstens verwondering moeten wekken, als de resultaten van dit uitteraard weinig vlotte proces reeds op jeugdigen leeftijd waarneembaar waren, en toch is dit het geval, zooals ik bij verschillende atlassen der door mij onderzochte verzameling heb kunnen vaststellen. Ook de buitengewoon krachtige wijze, waarop in vele gevallen zoowel de ponticuli posteriores als de ponticuli laterales ontwikkeld kunnen zijn, doet ons twijfelen aan de juistheid van de door Le Double voorgestane verklaringswijze der besproken variaties, temeer, daar het van algemeene bekendheid is, dat beenweefsel op de pulsaties van den vaatwand eerder met atrophie reageert dan met nieuwvorming.

Deze twijfel wordt nog grooter, wanneer men de gegevens der vergelijkende Anatomie, die ook aan Le Double bekend waren, in de beschouwing betrekt. Alsdan toch blijkt, dat bij vele groepen van zoogdieren en daaronder ook Primaten, de bij den mensch slechts als variatie voorkomende ponticuli en foramina constant en normale onderdeelen van den 1^en^ halswervel zijn.

Op dit feit, dat ook reeds aan Meckel bekend was, is, voor zoover het de Primaten betreft door Bolk de nadruk gelegd. Hij betoogt n.l. dat de normale menschelijke atlas uit den meer volledigen vorm, zooals die onder de Primaten o.a. bij Cynocephaliden wordt aangetroffen, door reductie ontstaan is. Deze reductie betreft in de eerste plaats de bovenste begrenzing van het bij Cynocephaliden nog volledig aanwezige canalis arteriae vertebralis, waarvan eerst het meest laterale deel (de ponticulus lateralis), daarna ook het mediale deel (de ponticulus posterior) verdwijnt, waardoor het kanaal in een groeve verandert wordt.

In het weder optreden dezer ponticuli hebben wij dus allerwaarschijnlijkst niets anders te zien dan een gewoon atavisme; ponticulus posterior en ponticulus lateralis zijn bij den menschelijken atlas regressieve variaties. Hiermede wordt de beteekenis dezer variatie in vergelijking met de opvatting van Le Double een geheel andere. De voornaamste oorzaak van haar optreden is nu niet te zoeken in uitwendige omstandigheden, hoe begunstigend deze overigens op het proces kunnen inwerken, doch in een algemeen voorkomende neiging phylogenetisch oudere vormen te reproduceeren.

Wanneer men afziet van de beantwoording der vraag naar de invloeden, die de reductie van den menschelijken atlas in de bovengenoemde onderdeelen tot stand hebben gebracht, geeft de opvatting van het wederoptreden der ponticuli laterales en posteriores als regressieve variatie zeker een afdoende verklaring van dit verschijnsel, aangezien de verdere vervolging van het vraagstuk ons onmiddellijk

op het terrein der algemeene biologie en speciaal op dat der erfelijkheidsverschijnselen brengen zou.

De wijze, waarop DE BURLET[1]), de derde der bovengenoemde onderzoekers, zich met het vraagstuk ingelaten heeft, is van de vorige principieel verschillend. In de tot dusver weergegeven beschouwingen is slechts gepoogd antwoord te geven op de vraag naar de beteekenis en de herkomst der ponticuli posteriores en laterales bij den menschelijken atlas. DE BURLET stelt de vraag anders door ook de homologa van deze elementen, zooals deze gelijk wij zagen bij vele zoogdieren constant voorkomen, in de quaestie te betrekken. Het probleem wordt zoodoende van meer algemeenen aard en laat zich aldus formuleeren.

„Welke is de beteekenis van het foramen arcuale en alare en van de craniaal daarvan gelegen deelen van den zoogdieratlas?"

DE BURLET wijst nu bij de beantwoording dezer vraag op de mogelijkheid, dat de arcus posterior atlantis niet gelijkwaardig zou zijn met den arcus posterior der overige wervels, in dien zin n.l., dat in den arcus posterior atlantis vreemde, oorspronkelijk craniaal ervan liggende elementen zouden zijn opgenomen en als bron van herkomst dezer elementen geeft hij den zoogenaamden proatlas aan.

Ik kan deze opvatting van DE BURLET binnen het kader van deze mededeeling niet in haar geheel behandelen. Het begrip proatlas is in den loop der tijden gaandeweg gewijzigd en ook thans nog geenszins vaststaand, zoodat een vruchtbare bespreking van de BURLET's meening, als zouden de ponticulus posterior en lateralis te homologiseeren zijn met den proatlas, noodzakelijk vooraf een nauwkeurige vaststelling van het proatlas-begrip vraagt. Dit laatste hoop ik in een volgende mededeeling, welke geheel aan het proatlasvraagstuk gewijd zal zijn, te kunnen doen; thans kan ik bij de uiteenzetting van mijn eigen zienswijze slechts in zooverre op DE BURLET's opvatting ingaan, als daarin gewezen wordt op de mogelijkheid, dat in den arcus posterior atlantis elementen, oorspronkelijk craniaal ervan gelegen, zouden zijn opgenomen en de achterste boog van den atlas derhalve niet met den achtersten boog der overige wervels homoloog zou zijn.

Om nu te kunnen nagaan in hoeverre de hier opgeworpen mogelijkheid ook werkelijkheid is, heeft men zich in de eerste plaats te herinneren, wat in de vorige mededeeling „over de metamerologische beteekenis der cranio-vertebraalgrens" gezegd is over de metamere verhouding der wervels.

[1]) DE BURLET. H. M. — Ueber einen rudimentären Wirbelkörper an der Spitze des Dens Epistrophei bei einem Embryo von Bradypus cuculli. Morphol. Jahrb. Bd. XLV. H 3.

Uit de algemeen gehuldigde en feitelijk vastgestelde wet der herhaling van de wervelkolom hebben wij toen afgeleid, dat in het algemeen de n^{de} wervel is opgebouwd uit de caudale helft van het n^{de} scleromeer en de craniale helft van het $(n+1)^{e}$ scleromeer, zoodat de metamere formule der wervels luidt $V_{(ertebra)}\ n = Snb + S(n+1)a$.

Neemt men nu aan, dat de atlas, wat zijn metamere verhoudingen aangaat, volkomen gelijkwaardig is met de overige wervels en dat derhalve de bovengenoemde formule ook voor den atlas geldt, dan volgt hieruit ($n = 1$ stellende) noodzakelijk, dat de atlas zou zijn opgebouwd uit de caudale helft van het eerste en de craniale helft van het tweede segment.

Beschouwen wij thans in verband hiermede de positie van de ponticuli posteriores en laterales.

Tot het wezen dezer ponticuli behoort, dat zij de craniale afsluiting vormen resp. van het foramen arcuale en alare, door welke foramina de eerste cervicaalzenuw verloopt. De ponticuli zijn dus beide steeds craniaalwaarts van deze eerste cervicaalzenuw gelegen. Fig. 2 echter leert ons overeenkomstig de wet, dat de spinaalzenuw steeds in de craniale helft van het bijbehoorend sclerotoom gelegen is, dat de eerste cervicaalzenuw niet behoort bij de segmenthelften, waaruit de atlas is opgebouwd, althans niet, zoolang men de aequi-

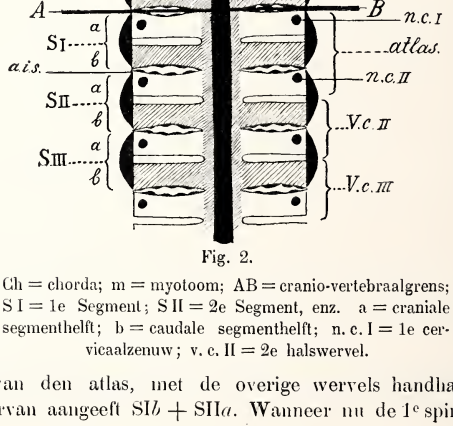


Fig. 2.

Ch = chorda; m = myotoom; AB = cranio-vertebraalgrens; S I = 1e Segment; S II = 2e Segment, enz. a = craniale segmenthelft; b = caudale segmenthelft; n. c. I = 1e cervicaalzenuw; v. c. II = 2e halswervel.

valentie van den atlas, met de overige wervels handhaaft en als formule ervan aangeeft $SIb + SIIa$. Wanneer nu de 1e spinaalzenuw

gelegen is in de craniale segmenthelft I*a*, gelijk door waarneming in allen deele bevestigd wordt, dan zal a fortiori de craniaalwaarts van deze segmenthelft gelegen ponticulus tot deze zelfde segmenthelft gerekend moeten worden, althans zeer zeker niet tot de caudale segmenthelft I*b*. — Is er derhalve een ponticulus aanwezig, dan volgt noodzakelijk uit het feit, dat de ponticulus ontstaan is in de craniale sclerotoomhelft I*a* (van de caudale helft van het laatste schedelsclerotoom blijft hij door de intersegmentaal gelegen cranio-vertebraalgrens gescheiden), dat inderdaad de atlas niet aequivalent meer is met de overige wervels, doch in plaats van uit 2, uit 3 sclerotoomhelften is opgebouwd en dat de formule luiden moet: SI*a* + SI*b* + SII*a*.

Hiermede nu is het antwoord gegeven, zoowel op de door DE BURLET gestelde vraag naar de beteekenis en de herkomst der bij den mensch als variatie, bij vele zoogdieren constant optredende ponticuli posteriores en laterales, alsook in eerste instantie op de in het begin dezer mededeeling geformuleerde vraag, of activeering kan optreden van de osteogenetische potentie der „vrije" segmenthelft I*a* en zoo ja, tot welke verschijnselen deze activeering dan aanleiding zal geven.

Het antwoord op de eerste vraag moet luiden, dat door de aanwezigheid der Ponticuli posteriores en laterales de atlas zeer zeker niet aequivalent met de overige wervels mag genoemd worden, maar dat zij zich, vergeleken met de overige wervels, vergroot heeft gelijk door DE BURLET ook verondersteld werd, door assimilatie van een craniaalwaarts gelegen element, ontstaan uit de segmenthelft I*a*.

Op de tweede vraag moet worden geantwoord, dat activeering van de osteogenetische potentie der segmenthelft I*a* zeer zeker mogelijk is en dat een der verschijnselen, waardoor deze activeering gekenmerkt wordt, bestaat in het optreden der ponticuli posteriores en laterales, welke craniaal de foramina arcualia en alaria begrenzen. Men kan zich dit proces zóó voorstellen, dat in dát gebied der segmenthelft I*a*, dat overeenkomt met den arcus posterior vertebrae (het gebied van het wervellichaam blijft voorloopig buiten bespreking) door het tot uiting komen van het daarin aanwezige beenvormend vermogen een, zij het meestal slechts zwakke beenboog ontstaat, die met den arcus posterior atlantis versmelt, daarbij een noodzakelijke opening latend voor de doortreding van den n. cervicalis I en de a. vertebralis, het foramen arcuale. Hetzelfde geldt voor het gebied van den processus transversus. Ook daar ontstaat in de segmenthelft I*a*, een met den beenboog in het gebied van den arcus posterior samenhangend beenstukje, dat onder vrijlating van het voor de doortreding van a. vertebralis en ramus anterior n. cervicalis I

noodzakelijke foramen alare met den processus transversus versmelt.

Indien deze voorstelling juist is, ligt het voor de hand om aan te nemen, dat er behalve de beide bovengenoemde ponticuli ook nog andere elementen in het dorsale gebied van den atlas zullen zijn aan te wijzen, die tot de sclerotoomhelft I*a* moeten worden teruggebracht. Hierbij heb ik vooral het oog op de craniale helft der massae laterales en op het middelste deel van den arcus posterior, gelegen tusschen de insertieplaats van de ponticuli posteriores aan den achtersten boog. Wat de massae laterales betreft, zoo behoeven we slechts erop te letten, dat de beide ponticuli aan de boven-, resp. achter- en zijrand ervan ontspringen en dat deze oorsprongsplaats, resp. het meest naar achter en lateraal uitstekende deel van de massa lateralis, eveneens steeds craniaal van de 1ste spinaalzenuw gelegen is; op die plaats toch ziet men bij eenigszins krachtige ontwikkeling de beide ponticuli continu in elkander overgaan. Men moet dus wel aannemen, dat het ook hier een in het meest craniale gebied der massae lateralis liggend deel is, dat evenals de beide ponticuli uit de segmenthelft I*a* ontstaan is. Een moeilijkheid doet zich hier echter voor bij het bepalen van de grenslijn tusschen het gebied van de segmenthelften I*a* en I*b*. Bij de ponticuli leverde zulks geen bezwaar op, aangezien al wat craniaal van de eerste spinaalzenuw, dus boven het foramen arcuale of alare ligt zeker niet tot I*b* behoort, en er geen enkele aanleiding bestaat om aan te nemen, dat iets van het gebied, caudaal ten opzichte van diezelfde zenuw gelegen, tot de segmenthelft I*a* zou behooren. Hier echter is het anders; een relief van eenige morphologische beteekenis, zooals het for. arcuale of het for. alare zonder twijfel is, en dat de grenslijn tusschen het gebied van de segmenthelften I*a* en I*b* aantoonbaar zou maken, vertoonen de massae laterales noch bij den volwassen, noch bij den jeugdigen atlas. Men kan derhalve wel zeggen, dat naar alle waarschijnlijkheid een deel van de massae laterales nog tot de segmenthelft I*a* behoort, het is echter voorshands niet mogelijk te zeggen, welk deel dit is.

Voor het bovengenoemde middelste deel van den arcus posterior is dit gemakkelijker. Ook in dit gebied is het, gelijk wij zagen, a priori waarschijnlijk, dat de activeering van de osteogenetische potentie der segmenthelft I*a* niet beperkt blijft tot de ponticuli posteriores en laterales, doch zich uitbreidt tusschen de vasthechtingspunten der ponticuli aan den arcus posterior en zoodoende een in de mediaanlijn samenhangenden, ononderbroken beenboog vormt. In den regel is ook hier de grens tusschen de gebieden, behoorend tot SI*a* en SI*b* niet waarneembaar, evenmin als bij de massae laterales en wel om

de eenvoudige reden, dat geen voor zenuw of bloedvat noodzakelijke doortreeplaats de gebieden gescheiden houdt.

Het lijkt mij echter hier de plaats om te wijzen op eigenaardigheden, die zich niet al te zeldzaam voordoen bij de verbeening van den achtersten atlasboog. In sommige gevallen n.l. ziet men, òf wel in de mediaanlijn, òf wel onmiddellijk ter weerszijden daarvan een of meer openingen in den arcus posterior. Het voorkomen dezer foramina is niet geheel onbekend. Le Double spreekt er in zijn reeds meermalen geciteerd werk terloops van, als hij op blz. 88 zegt, dat soms het tuberculum posterior atlantis vervangen wordt „par une dépression plus ou moins profonde, dans laquelle on trouve par exception un foramen minuscule, qui est l'origine d'une canalicule, qui s'ouvre en avant dans la cavité rachidienne". Eenige beteekenis wordt echter door den schrijver hieraan niet gehecht en hij poogt ook niet er een verklaring van te geven.

De genoemde opening, die als foramen arcuale medianum of mediale zou zijn te onderscheiden, komt tamelijk veelvuldig voor aan die atlassen, waarbij het verbeeningsproces nog niet voltooid is, doch wordt ook bij den normalen, goed ontwikkelden, volwassen atlas, zooals ik bij het door mij onderzochte materiaal kon vaststellen, niet geheel gemist. Meestal blijft, zooals ook Le Double aangeeft, de variatie beperkt tot een in het gebied van het tuberculum posterius gelegen inzinking, nu eens grillig van vorm, dan weer, en dit vrij dikwijls, in de gedaante van een tamelijk diepe dwars verloopende groeve, waarvan de beide uiteinden nog iets dieper zijn. In fig. 3,

Fig. 3.
Atlas met foramen arcuale medianum.

4 en 5 heb ik eenige vormen van deze variatie afgebeeld, zooals ik ze bij volwassen atlassen onder het door mij onderzochte materiaal heb gevonden. Fig. 3 geeft een atlas, waarin de overigens

Fig. 4.
Atlas met foramina arcualia medialia.

krachtig ontwikkelde arcus posterior in de mediaanlijn een in een klein kuiltje gelegen ronde opening vertoont (foramen arcuale mediannm). In fig. 4 vinden we een atlas afgebeeld, waarvan de achterste boog gekenmerkt wordt door een over een vrij groote uitgestrektheid verloopende dwarsche groeve. In den bodem van deze groeve vinden we terweerszijden van de mediaanlijn eene opening (foramen arcuale mediale), die links aanzienlijk grooter is dan rechts, en eindelijk

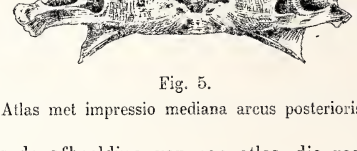


Fig. 5.
Atlas met impressio mediana arcus posterioris.

geeft fig. 5 ons de afbeelding van een atlas, die reeds merkwaardig is door de aanwezigheid van een krachtig ontwikkelden dubbelzijdigen ponticulus posterior, doch bovendien een in het midden van den arcus posterior gelegen, buitengewoon diepe inzinking (impressio mediana arcus posterioris) vertoont, zonder dat nochtans zooals bij de in fig. 3 en 4 afgebeelde exemplaren een doorboring van den achtersten boog gevonden wordt.

Ik meen in het voorkomen van deze variaties, waaraan tot op heden maar weinig of geen aandacht is geschonken, een bewijs te mogen zien voor de boven beschreven en reeds a priori waarschijnlijke opvatting, dat ook het middelste deel van den arcus posterior atlantis elementen bevat, die tot de meergenoemde segmenthelft I*a* moeten worden teruggebracht. In dat geval zouden dan de dwars verloopende groeve, alsook de eventueel daarin voorkomende foramina arcualia medialia of mediana de grens aanduiden tusschen segmenthelft I*a* en segmenthelft I*b*.

Indien deze voorstelling met de werkelijkheid overeenkomt, volgt uit een en ander, dat ook in geval de ponticuli posteriores en laterales zich niet hebben ontwikkeld, gelijk bij den mensch de meest voorkomende toestand is, de atlas niet aequivalent kan genoemd worden met de overige wervels, doch dat hij ook in normale omstandigheden is opgebouwd uit elementen behoorende tot 3 segmenthelften.

Om een beknopt overzicht te geven van de wijze, waarop ik mij naar gelang van den graad van de activeering der daarin gelegen osteogenetische potentie het aandeel voorstel, dat de segmenthelft I*a*

heeft in den opbouw van den atlas bij de verschillende boven beschreven variaties heb ik Fig. 6 (p. 337) ontworpen.

Men vindt daarin afgebeeld 4 menschelijke atlasvormen *A*, *B*, *C* en *D*. De deelen die met zekerheid ontstaan zijn uit de sclerotoomhelft I*a* zijn zwart voorgesteld; die, waarbij zulks zeer waarschijnlijk is, en waarvoor in vele gevallen het uitbreidingsgebied te begrenzen is zijn gearceerd.

A geeft het schema van den normalen atlas zonder eenige variatie. We vinden daarin, als behoorend met groote waarschijnlijkheid tot de segmenthelft I*a*, het meest craniale deel van het middengedeelte van den achtersten boog.

In *B* vindt men de ponticuli posteriores, dubbelzijdig aanwezig, zwart afgebeeld; het tusschen de beide insertieplaatsen der ponticuli aan den achtersten boog gelegen deel van den arcus posterior is evenals bij *A* gearceerd. Het bij de segmenthelft I*a* behoorende deel van den atlas stelt nu een boog voor, gelegen tusschen den achter-

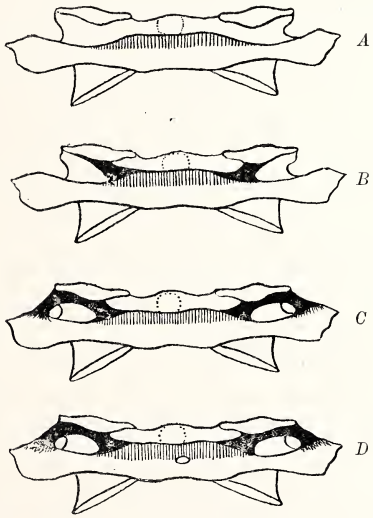


Fig. 6.

rand der massae laterales en met deze en met het middelste deel van den arcus posterior versmolten.

C verschilt van den voorgaanden vorm alleen door de aanwezigheid der eveneens zwart afgebeelde ponticuli laterales, waardoor

de uit segmenthelft I*a* ontstane beenboog in zijdelingsche richting is vergroot, terwijl in *D* als zeer waarschijnlijke natuurlijke begrenzing van de segmenthelft I*a* tegenover de segmenthelft I*b* het foramen arcuale mediannm nog is aangegeven.

A geeft derhalve aan den minimalen, *D* den maximalen graad van activeering der osteogenetische potentie in het semisegment I*a*.

Het aandeel, dat de segmenthelft I*a* zou hebben in den opbouw der massae laterales, heb ik in deze schemata met opzet niet tot uitdrukking gebracht. Zoolang dit onderdeel van den atlas geen relief vertoont, dat de grens tusschen de segmenthelften I*a* en I*b* metterdaad aantoonbaar zou maken, lijkt het mij, hoe waarschijnlijk de meening theoretisch ook moge wezen, niet verantwoord haar in een schema vast te leggen.

Kort samengevat is dus in deze mededeeling het volgende betoogd:

1°. Zooals door Bolk werd vastgesteld, hebben wij in het optreden van ponticuli posteriores en laterales bij den menschelijken atlas niet anders te zien dan een atavistische variatie, daar de bij den mensch normaal voorkomende vorm van den atlas is ontstaan door reductie uit den zoogdieratlas, waarbij de genoemde ponticuli meestal constant voorkomen.

2°. De ponticuli posteriores en laterales van den atlas, hetzij zij voorkomen als variatie zooals bij den mensch, hetzij zij constant zijn zooals bij de meeste zoogdieren, behooren tot de Segmenthelft I*a*

In alle gevallen waarin genoemde ponticuli aanwezig zijn, is dus de atlas zeker niet aequivalent met de overige wervels, daar de formule voor den atlas dan luiden moet SI*a* + SI*b* + SII*a*. De veronderstelling van de Burlet, dat met den 1en halswervel zich elementen hebben geassimileerd, die oorspronkelijk craniaalwaarts gelegen waren, is dus juist.

3°. De als foramina arcualia medialia of mediana besproken variaties van den atlas zijn waarschijnlijk het bewijs, dat ook het tusschen de beide insertieplaatsen van de ponticuli posteriores gelegen deel van den arcus posterior, voorzoover het craniaal van de genoemde foramina gelegen is, tot de Segmenthelft I*a* moet worden teruggebracht.

4°. Het feit, dat de beide genoemde ponticuli behooren tot de Segmenthelft I*a*, geeft het bewijs, dat activeering van de in deze Segmenthelft aanwezige osteogenetische potentie mogelijk is.

Natuurkunde. — De Heer KAMERLINGH ONNES biedt aan: Meded. N°. 147*a* uit het Natuurkundig Laboratorium te Leiden: W. H. KEESOM en H. KAMERLINGH ONNES. „*De soortelijke warmte bij lage temperaturen. II. Metingen betreffende de soortelijke warmte van koper tusschen* 14 *en* 90° *K.*"

§ 1. In Comm. N°. 143 (Oct. 1914) § 6 werd reeds eene reeks metingen van de soortelijke warmte van koper tusschen 15 en 22° K. medegedeeld. We hebben intusschen enkele verbeteringen in de opstelling, in het bijzonder wat betreft de weerstandsmeting ten behoeve van de bepaling van de temperatuurverhooging bij de calorimetrische proef, aangebracht. De bepaling van de „gevoeligheid" van de THOMSON-brug-schakeling (vergel. Meded. N°. 143 § 2) geschiedde nu door een bepaalden weerstand parallel aan den normaalweerstand van 1 Ω (vergel. Meded. N°. 143 Fig. 5) te schakelen en den daardoor veroorzaakten galvanometeruitslag af te lezen.

Bij eene hernieuwde calibratie van den thermometerdraad Au_{c3} bleek deze, in het bijzonder bij waterstoftemperaturen, niet zoo constant te zijn gebleven als we bij de metingen van Meded. N°. 143 uit bepalingen in H_2 op twee verschillende dagen (tabel I Meded. N°. 143), en evenzoo uit de vergelijking van het resultaat eener controlemeting [1]) bij het kookpunt van O_2 op 25 Mei met dat der metingen van 18 Mei '14 hadden gemeend te mogen afleiden, zie tabel I. (p. 336).

De weerstand van den in emaillak tusschen metaal opgesloten gouddraad Au_{c3} [2]) blijkt dus, bij verschillende gelegenheden op dezelfde temperatuur gebracht, kleine verschillen te vertoonen. Dit gedrag komt overeen met de ervaring opgedaan bij in glas ingesmolten draden: zie KAMERLINGH ONNES en HOLST, Meded. N°. 141*a* § 4.

De verschillen zijn echter bij de zuurstoftemperaturen zoo klein, dat zij voor de calorimetrische bepaling bij deze temperaturen niet van belang zijn. Bij de waterstoftemperaturen moet met deze veranderingen rekening gehouden worden.

Dit geschiedde bij de in deze Meded. behandelde metingen door bij het kookpunt van H_2 een punt van de voor de betreffende

---

[1]) Deze, in Meded. N°. 143 niet genoemde, controlemeting leverde:

	T	$W_{Au_{c3}}$
25 Mei '14	90.45	3.6616

[2]) De voorbehandeling bestond uit (vergel. Meded. N°. 143 § 3): gloeien vóór het winden, hierna 6 maal afkoelen in vloeibare lucht en weer de kamertemperatuur laten aannemen, evenzoo 2 maal in vloeibare waterstof.

TABEL I. Weerstand van Au_{c3}.

Nº.	T	W	Standaard-thermometer	$\frac{W}{W_{\text{Mei'14}}}$
27 Febr. '15 II	14.10	0.6164	H_2 dampspannings-toestel.	1.0034
III	16.97	0.6437		34
I	20.41	0.6952		33
25 Febr. '15 II	56.94	2.0822		
III	60.65	2.2582		
IV	68.65	2.6385	$Pt_{I'}$	[1.0033] [2]
V	77.93	3.0779		1.0010
VI	86.41	3.4759		
I	90.28	3.6550		0.9999
30 April '15 II	14.49	0.6188		1.0023
IV	16.97	0.6432	$I't_{I'}$ [1])	25
III	18.49	0.6633		24
I	20.49	0.6954		15
12 Mei '15 II	60.69	2.2580		
III	68.77	2.6429	$Pt_{I'}$ met veranderden nulweerstand, berekend uit den weerstand van Pt_{19} bij de punten III en IV.	[1.0027] [2]
IV	77.84	3.0718		1.0004
I	89.89	3.6360		0.9997
V	89.89	3.6368		0.9999

serie van metingen geldende schaal van Au_{c3} vast te leggen met behulp van de uit de spanning van het H_2-bad afgeleide temperatuur. [3])

[1]) Gecontroleerd door vergelijking met de temperaturen berekend uit de spanning van het bad.

[2]) Gebleken is dat bij deze temperatuur de calibratie der bij de meting van Mei '14 gebruikte hulpthermometers minder nauwkeurig was.

[3]) In tabel I blijkt uit de metingen van 30 April '15 dat zelfs in eene enkele serie van metingen bij H_2-temperaturen nog veranderingen in Au_{c3} kunnen optreden. Met het oog hierop zullen bij volgende metingen telkens minstens twee punten, van de schaal van Au_{c3} een bij het kookpunt en een bij het smeltpunt van H_2 vastgelegd worden.

§ 2. *Warmtecapaciteit van de kern K_{III}.* Deze werd met het oog op de onregelmatigheden die bij de metingen in 1914 (Meded. N°. 143 § 4) waren opgetreden, nog eens gemeten. Hierbij was bij de meting in H_2 bij een druk van het bad 75,6 cM. waarbij $T = 20.31$ behoort, $W_{Au_3} = 0.6940\ \Omega$, terwijl volgens de calibratie van 27 Febr. '15 met dezen weerstand $T = 20.34$ overeenkomt. Dit verschil correspondeert met eene verschuiving van de lijn die de warmtecapaciteit van K_{III} als functie van de temperatuur voorstelt tot een bedrag van 0.3 % van de w. c. bij 15° K., en van een belangrijk geringer bedrag bij 20° K. Daar dit ver binnen de bereikte nauwkeurigheidsgrens ligt werd de calibratie van 25/27 Febr. '15 aan de berekening der temperaturen ten grondslag gelegd.

TABEL II. Warmtecapaciteit van de kern K_{III}.

N°.	Gemiddelde temperatuur	Temperatuur-verhooging	Warmtecapaciteit in joules/graad K.
27 Jan. '15 II	14.81[5]	1.018	0.714
III	15.07	1.174	0.732
IV	15.87	1.227	0.822
V	18.02	1.171	1.082
VI	20.56	0.895	1.419
I	20.86[5]	1.005	1.488
VII	25.40	0.856	2.29
VIII	30.33	0.939	3.32[5]
IX	39.91	0.856	6.23
X	49.91	0.736	9.43
28 Jan. '15 I	60.13	1.024	12.66
II	61.04	0.993	12.73
III	70.40	0.834	15.27
IV	80.58	0.718	17.44
V	81.10	0.701	17.95
VI	89.01[5]	0.768	19.45
VII	89.57[5]	0.758	19.49

De warmtecapaciteit blijkt bij deze metingen in het gebied der waterstoftemperaturen iets kleiner te zijn dan bij de metingen van

1914, n.l. 0.023 joules/graad bij 15° K. en 0.038 joules/graad bij 20° K.[1])

Dit verschil wordt verklaard, doordat bij de metingen van K_{III} in 1915 voor de toeleidingsdraden een iets kleiner gewicht aan platina was gebruikt. Hiermede werd zooveel mogelijk rekening gehouden.

§ 3. *Atoomwarmte van koper.* [2]) Voor de metingen diende hetzelfde blok koper als waarmede de metingen van Meded. N°. 143 § 6 geschiedden: electrolytisch koper van Felten en Guillaume, 596,0 gram.

Ter controleering van de zuiverheid werd na de metingen uit het blok een reepje gesneden, en dit tot eene rechthoekige doorsnede gevijld, daarna gewalst en ten slotte gegloeid. Daarna werd de weerstand bij kamertemperatuur en in vloeibare waterstof gemeten. [3])

[1]) Hierbij zijn de metingen van 1914 voor de verandering van Au_3 gecorrigeerd.

[2]) De atoomwarmte van koper werd tusschen 23 en 88° K. ook reeds gemeten door W. Nernst, Ann. d. Phys. (4) 36 (1911), p. 395.

[3]) Deze gelegenheid werd tevens benut om de zuiverheid van het voor de metingen van Meded. N°. 143 gediend hebbende lood te controleeren, en om den invloed van de bewerking van het metaal op de afname van den weerstand te onderzoeken. De uitkomsten zijn vereenigd in de volgende tabel:

	$\frac{W_{20.4°\,K}}{W_{11.8°\,C}}$	$\frac{W_{17.0°\,K}}{W_{11.8°\,C}}$	$\frac{W_{14.9°\,K}}{W_{11.8°\,C}}$	$\frac{1}{W_{0°\,C}} \cdot \frac{dW}{dT}$ bij 10° C.
Koper gevijld	0.01287		0.01229	0.00426
„ gewalst	0.02359	0.02311	0.02295	420
„ „ en daarna gegloeid	0.01042		0.00982	430
Lood gesneden	0.02827		0.01229	411
„ gewalst	0.02828		0.01222	410

Hieruit blijkt dus wat betreft den invloed van de bewerking van het metaal op de verandering van den weerstand met de temperatuur het volgende:

Het walsen vermindert bij *koper* in sterke mate de afname van den weerstand tusschen kamertemperatuur en het kookpunt van waterstof.

Door het koper daarna te gloeien wordt de invloed van het walsen niet alleen opgeheven, doch daarna is de afname van den weerstand tusschen genoemde temperaturen zelfs grooter dan die van het niet gewalste en niet gegloeide koper; blijkbaar is door het gloeien ook de invloed van de voorafgaande mechanische bewerkingen (vijlen) opgeheven, b.v. doordat het metaal zich weer tot grootere kristallen vereenigd heeft.

De temperatuurcoëfficient bij waterstoftemperaturen wordt bij de bovengenoemde bewerkingen slechts weinig veranderd.

De weerstandsverandering van *lood* ondergaat door het walsen geen of slechts eene geringe verandering.

$$\frac{W}{W_{11.8^\circ\,C.}} = 0.0104 \text{ bij } 20.4^\circ \text{ K.}$$
$$= 0.0098 \text{ bij } 14.9^\circ \text{ K.}\ ^{1})$$

Ook werd de temperatuurcoëfficient bij 10° C. bepaald door metingen bij 0 en 20° C.:

$$\frac{1}{W_{0^\circ\,C.}} \cdot \frac{dW}{dT} = 0.00430 \text{ bij } 10^\circ \text{ C.}$$

Deze waarden wijzen op een hoogen, voor de metingen der atoomwarmte zeker ruim voldoenden, graad van zuiverheid.

Bij de meting in waterstof was bij den druk van het bad 75,2 c.M., waarbij behoort $T = 20.30$: $W_{14_{\alpha 3}} = 0.6932$. Volgens de calibratie van Febr. '15 komt met dezen weerstand overeen $T = 20.29$. De overeenstemming is voldoende om deze calibratie aan de berekening der temperaturen ten grondslag te leggen.

TABEL III. Atoomwarmte van koper.

N°.		Gemiddelde temp.	Temperat.-verhooging	Warmtecap. koperblok + kern in joules/graad K.	Atoomwarmte in cal_{15}/graad K. C_p	C_v	θ
16 Dec. '14	II	14.51	1.206	2.246	0.0396		330
	III	15.59[5]	0.955	2.791	506		326
	IV	17.17	1.047	3.691	687		325
	V	20.19[5]	1.065	5.959	0.1155		321
	I	20.74[5]	0.880	6.255	1217		324
	VI	25.37	0.918	11.42	234		319
	VII	29.73	0.667	18.01	377		317
	VIII	40.22	0.822	40.55	870		315
	IX	50.04	0.672	66.38	1.434		315
15 Jan. '15	I	59.75	0.537	94.42	2.06		310.5
	II	60.33	0.540	95.40	2.08		312
	III	69.66	0.598	118.2	2.59	2.58	313
	IV	80.32	0.588	137.7	3.05[5]	3.04	317
	V	88.86	0.532	151.85	3.37	3.35	321
	VI	89.38	0.522	154 8	3.44	3.42	316.5

[1]) Vergelijk ook H. Kamerlingh Onnes en B. Beckman. Meded. N°. 129*a*, Tabel VII.

In fig. 1 zijn de resultaten der metingen voorgesteld (met links boven in de figuur het gebied tot 25° K. op vergrootte schaal) [1]).

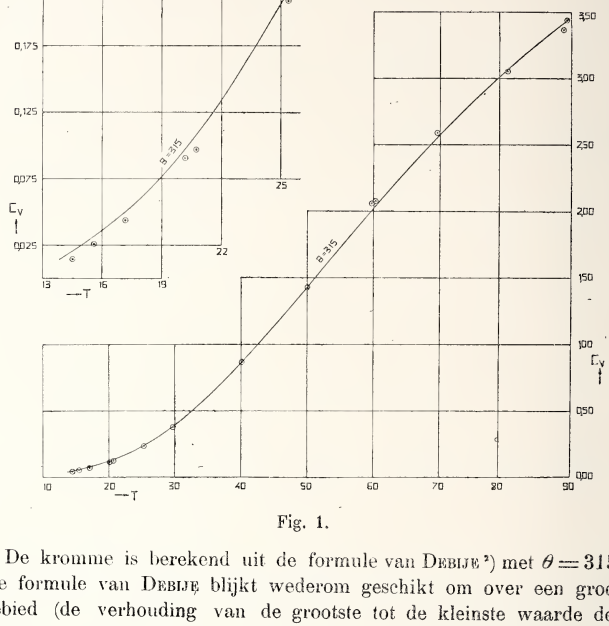


Fig. 1.

De kromme is berekend uit de formule van Debije [2]) met $\theta = 315$. De formule van Debije blijkt wederom geschikt om over een groot gebied (de verhouding van de grootste tot de kleinste waarde der gemeten atoomwarmten bedraagt ruim 80) de atoomwarmte met groote benadering voor te stellen.

In tabel IV zijn de atoomwarmten van koper in het gebied der vloeibare-waterstof-temperaturen vergeleken met de voor lage temperaturen afgeleide T^3-wet van Debije:

$$C_v = 464.1 \left(\frac{T}{\theta}\right)^3.$$

Bij deze metingen, die nauwkeuriger dan die van Juli '14 (Meded. N°. 143 § 6) zijn, treedt eene geringe afwijking van de T^3-wet te voorschijn en wel in dezen zin dat bij het lager worden van de

[1]) Bij 88° K. vallen onze uitkomsten nagenoeg samen met die van Nernst l.c., bij de lagere temperaturen (38°—23° K.) zijn de onze kleiner.

[2]) P. Debije. Ann. d. Phys. (4) 39 (1912), p 789.

TABEL IV. Koper

No.	T	C_v	θ	C_v ber. ($\theta = 325.1$)	Waarn.—Ber.	in %
16 Dec. '14						
II	14.51	0.0396	329.6	0.0412	— 0.0016	—4.0
III	15.59^5	506	326.3	512	— 6	—1.2
IV	17.17	687	324.6	684	+ 3	+0.4
V	20.19^5	0.1155	321.1	0.1112^5	+ 42^5	+3.7
I	20.74^5	1217	324.1	1206	+ 11	+0.9
			gem. 325.1			

temperatuur de atoomwarmte *sneller daalt* dan uit de T^3-wet zou volgen.

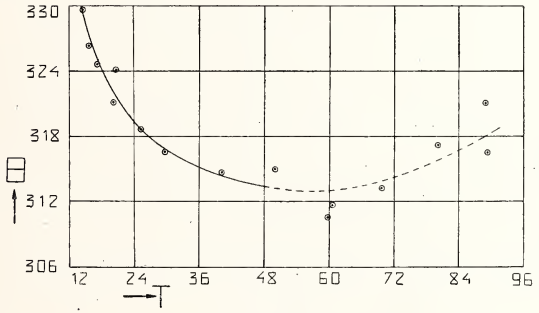


Fig. 2.

Duidelijker treedt die afwijking nog in het licht, wanneer men de atoomwarmte over het geheele gebied van waarneming met de algemeene formule van Debije voor de atoomwarmte vergelijkt, zie Fig. 1 en de waarden van θ in tabel III.

In het waterstofgebied en daarboven tot 40° K. vertoonen de waarden van θ eene voortdurende afname (Fig. 2). In dit opzicht wijkt het gedrag van koper af van dat van lood, voor hetwelk de waarden van θ in het waterstofgebied met toenemende temperatuur toenemen, om boven ongeveer 30° K. te gaan afnemen.[1])

[1]) Onze uitkomsten wijzen verder op een weder toenemen van θ boven 70° K. Weliswaar overschrijdt die toename slechts even den bij onze metingen bereikten nauwkeurigheidsgraad, zij vindt intusschen eene bevestiging in de uitkomsten van

§ 4. In tabel V zijn medegedeeld waarden van de energie U, door grafische integratie afgeleid uit de kromme die de experimentcele

TABEL V. Koper.

T	U in cal_{15}.	$\frac{U}{T}$	θ_u
20	0.557	0.0278^5	322
30	2.86	0.0952	320
40	8.94	0.223	317
50	20.31	0.406	316^5
60	37.8	0.629	315
70	61.1	0.873	314
80	89.4	1.118	314
90	121.7	1.352	315

SCHIMPFF, van RICHARDS en JACKSON, van KOREF en van ROLLA bij temperaturen tusschen die van vloeibare lucht en kamertemperatuur, resp. 0° C. Eene kromme, die onze uitkomsten beneden 90° K. vereenigt en zich als volgt bij de bovengenoemde waarnemingen aansluit:

Temperatuur-interval	$\bar{C}_p$ uit kromme	$\bar{C}_p$ waargen.	$W-R$	
83—290° K.	0.0790	0.0786	−0.0004	SCHIMPFF.
194–290	0.0879	0.0880	+ 1	SCHIMPFF.
85—293	0.0794	0.0789	− 5	RICHARDS en JACKSON.
83.5—190	0.0710	0.0720	+ 10	KOREF.
196.5–273.1	0.0873	0.0878	+ 5	KOREF.
82—191.5	0.0709	0.0720	+ 11	ROLLA.
198.2—273.1	0.0874	0.0860	− 14	ROLLA.

geeft b.v. de volgende waarden van C_p:

$T = 120\ ,\ 160\ ,\ 200\ ,\ 240\ ,\ 280\ ,$
$C_p = 4.22\ ,\ 4.85\ ,\ 5.28\ ,\ 5.60\ ,\ 5.80^5\ ,$ waaruit men vindt:
$\theta = 331\ ,\ 343\ ,\ 336.$

Daarentegen sluiten zich de uitkomsten van E. H. en EZER GRIFFITHS, Phil. Trans. 214 A (1914), p. 319, minder goed bij de onze aan; zij leveren nl.: bij 138° K. $\theta = 278$, bij 149.5° K. $\theta = 285$.

punten van Fig. 1 vereenigt, met extrapolatie beneden 14° K. in aansluiting aan de T^3-wet. De laatste kolom geeft de waarden θ_u volgens de formule van DEBIJE voor de energie:

$$U = 9\,Nk\,T\,\frac{1}{x^3}\int_0^x \frac{\xi^3 d\xi}{e^{\xi}-1}$$

met $x = \frac{\theta_u}{T}$.

De verandering van θ_u met T veroorzaakt dat de uit de atoomwarmte afgeleide waarden van θ van die van θ_u iets verschillen. θ_u blijkt voor koper over het gebied van 20 tot 70° K. af te nemen met toenemende temperatuur, het sterkst bij de lagere temperaturen.

§ 5. De in § 4 gevonden waarden van θ_u (en ook die van θ, § 3) zijn kleiner dan die welke volgen uit de door DEBIJE l.c. gegeven formule, die met de waarde van MILLIKAN voor het getal van AVOGADRO (vergel. Suppl. N°. 36*b*, Maart '14) overgaat in

$$\theta = \frac{3{,}657.10^{-3}}{M^{1/3}\varrho^{1/6}\varkappa^{1/2}}\,\frac{1}{[f(\sigma)]^{1/3}},$$

nl.: voor 18° C.: $\theta = 333$, voor $-191°$ C.: $\theta = 344$ [1]).

In de formule van LINDEMANN [1]):

$$\theta = k_L \frac{h}{k}\,\frac{T_s^{1/2}}{M^{1/2} v_M^{1/3}}$$

vindt men voor *Cu* uit $\theta = 315$: $k_L = 2.72.10^{12}$
terwijl voor *Pb* uit $\theta = 88$ volgt: $k_L = 2.81.10^{12}$, waarbij voor v_M de waarden bij $T = 0{,}2\ T_s$ gebruikt zijn.

Daar de formule van LINDEMANN uit het beginsel der gelijkvormigheid, toegepast op vaste stoffen, kan worden afgeleid [2]), levert dit tevens eene vergelijking dier beide metalen volgens het genoemde beginsel, waarbij echter met de verandering van θ met de temperatuur geen rekening gehouden is.

---

[1]) Berekend met: 18° C.: $\varrho = 8{,}94$, $\varkappa = 0{,}74.10^{-12}$, $\sigma = 0{,}35$
$-191°$ C.: 9,02, $0{,}69.10^{-12}$, 0,35.

De waarde van $\varkappa$ bij 18° C. is ontleend aan E. GRÜNEISEN, Ann. d. Phys. (4) 25 (1908), p. 848, de verandering van $\varkappa$ met de temperatuur aan E. GRÜNEISEN, Ann. d. Phys. (4) 33 (1910), p. 1264.

σ is als met de temperatuur weinig veranderend aangenomen volgens E. GRÜNEISEN, Ann. d. Phys. (4) 33 (1910), p. 1272.

[1]) F. A. LINDEMANN, Physik. ZS. 11 (1910), p. 609.

[2]) H. KAMERLINGH ONNES, Meded. N°. 123 (Juni '11).

Natuurkunde. — De Heer Kamerlingh Onnes biedt aan Mededeeling N°. 146*a* uit het Natuurkundig Laboratorium te Leiden: H. Kamerlingh Onnes, C. Dorsman en G. Holst, *Isothermen van twee-atomige gassen en hun binaire mengsels. XVII. Voorloopige bepalingen betreffende de isothermen van waterstof bij* 20° *C. van* 60 *tot* 90 *atmosferen.*

§ 1. *Inleiding.* Reeds lang bestond het plan om de bepaling van isothermen van gassen bij lage temperaturen uit te breiden tot hoogere drukkingen dan die van 60 atmosfeeren, welke bij den eersten opzet van het Leidsche onderzoek als grens was gesteld. In Med. N°. 106 (April 1908) kon zelfs reeds van een begin van uitvoering van dit plan worden gewaagd.

Steunende op de gegevens omtrent den breukmodulus van glas, welke in die mededeeling gepubliceerd werden, waren een vijftien tal manometerbuizen geconstrueerd, waarmede de gebroken open manometer (Med. N°. 44) zoodanig kon worden uitgebreid, dat de totale kwikkolom met een druk van 120 atmosfeeren zou overeenkomen. Deze hoogdrukbuizen met hare ophangplanken werden op dezelfde wijze als de buizen van den tot 60 atmosfeeren gaanden standaard manometer bevestigd tegen een der wanden van het vertrek, waarin zich ook de standaard manometer tot 60 atmosfeeren bevindt. Oorspronkelijk was het plan (verg. Med. N°. 106) dezen wand verder te voorzien van dergelijke hulpinrichtingen als bij den tot 60 atmosfeeren gaanden manometer de manometerbuizen encadreeren, drukleidingen om de verschillende buizen achter elkander te schakelen en op druk te brengen, naast de buizen cardanisch opgehangen meetstaven voor de bepaling van de hoogte der kwikkolommen, enz. Verder zouden kijkers aangebracht worden om de aflezingen op de nieuwe buizen op dezelfde wijze als bij den standaardmanometer van 60 atmosfeeren te verrichten en dan zouden alle buizen tot één manometer van 120 atmosfeeren aaneengeschakeld worden. Plaatsgebrek in het laboratorium maakte dit echter ondoenlijk, het vertrek had daartoe uitsluitend voor de manometers moeten kunnen worden bestemd, wat niet het geval was. Derhalve werd voor de metingen boven 60 atmosfeeren tot eene indirecte methode overgegaan.

Voor de metingen in het bedoelde gebied werd een standaarddifferentiaalmanometer ingericht van zooveel voor drukkingen boven 60 atm. bestemde, buizen, als noodig zouden zijn om een druk van ongeveer 60 atm. tot den hoogsten te meten druk aan te vullen. Om

dezen differentiaalmanometer te verkrijgen wordt gebruik gemaakt van dezelfde hulpinrichtingen, die voor de metingen beneden 60 atm. zijn aangebracht, — drukleidingen, kranen, meetstaven, kijkers, enz. — doch worden in plaats van de voor het meten van drukkingen beneden 60 atm. bestemde buizen, hoogdrukbuizen tot het gewenschte aantal in gebruik genomen, die men op de plaats der eerstgenoemde buizen monteert. Deze hoogdrukbuizen worden dan op de bij den gebroken open manometer gebruikelijke wijze met de drukleiding verbonden en achter elkaar geschakeld, en in dier voege op druk gebracht, dat in het bovenreservoir van de eerste buis van de serie een druk van ongeveer 60 atmosfeeren heerscht, terwijl de kwikmeniscus in het benedenreservoir van de laatste buis aan den te meten druk wordt onderworpen. De druk van ongeveer 60 atmosfeer op het bovenreservoir van de eerste buis van de serie wordt bepaald door een, enkel als indicator dienenden, hulpmanometer, waarvan de aanwijzingen door voorafgaande ijking met den tot 60 atmosfeeren gaanden open standaardmanometer den druk in absolute maat geven.

Wanneer men over een drukindicator van voldoende nauwkeurigheid voor drukkingen van ongeveer 60 atmosfeeren beschikt, heeft deze methode het voordeel, dat het aantal af te lezen kwikkolommen veel kleiner wordt en dus de tijd, benoodigd voor eene meting, belangrijk verkort wordt, hetgeen veelal aan de nauwkeurigheid der meting, o. a. met het oog op het standvastig houden van de kamertemperatuur, ten goede zal komen. Als indicator werd door ons gebruikt de van 20 tot 60 atm. gaande gesloten werkmanometer, waarover in Med. N°. 78 en N°. 97*a* gehandeld is en dien wij M_{60} zullen noemen. De nauwkeurigheid ervan kon bij 60 atmosfeeren op ongeveer $\frac{1}{4000}$ gesteld worden.

Behalve de drukmeting had ten tijde van Med. N°. 106 ook de inrichting van het verdere instrumentarium voor hoogeren druk sinds Med. N°. 100 reeds vorderingen gemaakt. Deze betroffen in 't bijzonder een nieuwen hulpmanometer, een gesloten waterstofmanometer van nagenoeg hetzelfde model als M_{60} maar ingericht voor het gebied van druk van 60—120 atmosfeeren. Deze manometer, dien wij M_{120} zullen noemen, is op Pl. I van Med. N°. 146*c*. schematisch afgebeeld. M_{60} vinden wij evenzoo schematisch afgebeeld als *C* op Pl. I van Med. 97*a*, fig. 1. Beide zijn volgens het in Med. N°. 50 aangegeven systeem ingericht. M_{120} heeft een tweemaal grooter reservoir dan M_{60}.

Bij het vervaardigen van de persbuizen van Med. N°. 50 kon nog niet van het MANNESMANN-proces partij worden getrokken. Dit

was bij M_{120} wel het geval, de persbuis is dus tegen veel hoogeren druk bestand. In de monteering is verder eene verbetering gebracht, die door vergelijking van de beide zooeven genoemde platen gemakkelijk is na te gaan. Voornamelijk bestaat zij hierin, dat het kwik evenals bij de in Med. N°. 50 beschreven gesloten manometers beneden in de persbuis treedt. De verdere monteering is geheel als die van de persbuis afgebeeld in fig. 3, Pl. I Med. 97*a*.

De steel van de manometerbuis was door Dr. C. Braak met groote zorg gecalibreerd. De manometer werd door ons verder in gereedheid gebracht en met gedistilleerde waterstof (Med. 94*f*, XIV) gevuld. Wat de verdere inrichting en het gebruik bij de proeven betreft kunnen wij op de vroegere mededeelingen verwijzen.

Met behulp van deze inrichtingen konden wij de zooals boven vermeld beoogde ijking van M_{120} met den standaardmanometer ondernemen en tevens gegevens verkrijgen omtrent de vraag, die ons in 't bijzonder belang inboezemde, nl. in hoeverre de waarnemingen van Amagat, die eerst bij 100 atmosfeeren beginnen, zich bij nauwkeurige bepalingen met den open manometer zouden aansluiten. De bepalingen van Schalkwijk met behulp van denzelfden open manometer en de nauwkeurige piezometer van Med. N°. 50 hadden daaromtrent (zie Med. N°. 70 (vervolg) slot) twijfel doen ontstaan. Daar zij echter slechts tot 60 atmosfeeren voortgezet waren kon het ook blijken, dat de extrapolatie, op welke deze twijfel berustte, niet geoorloofd was.

Wij hadden ons voorgesteld met de ijking van een werkmanometer voor drukkingen boven 60 atmosfeeren en de bepaling van de isothermen van waterstof bij 20° C. tot 100 atmosfeeren te gaan. Toen wij echter tot 90 atmosfeeren gekomen waren bleken de verbindingen in de drukleidingen niet zoo goed te sluiten als gewenscht werd. De kwikmenisci stonden niet volmaakt stil en het bleek om dit te verkrijgen noodig eenige verbeteringen aan te brengen. Daartoe is het echter eerst in 1915 (zie de volgende Mededeeling) gekomen. Ons werk werd spoedig na de zooeven genoemde in 1911 verrichte proeven door het vertrek van een van ons afgebroken en bleef zoodoende beperkt tot voorloopige bepalingen, die zich niet verder dan tot 90 atmosfeeren uitstrekken.

§ 2. *Inrichting van den gebroken open manometer voor metingen van* 60 *tot* 100 *atm.* De in § 1. in het algemeen aangegeven schakeling wordt door de plaat bij Meded. N°. 146*c* (dit Zitt. Versl. p. 358) duidelijk gemaakt.

De figuur onderscheidt zich van de vroegere door de koppeling van de buizen van den open manometer, die ditmaal werd toegepast om drukkingen van 60 tot 100 atmosferen te meten, welke koppeling ook bij de in de volgende mededeeling beschreven metingen is toegepast. Deze koppeling bestaat hierin, dat de eerste 5 buizen, die gewoonlijk dienen om drukkingen tot 20 atm. te meten, intact zijn gelaten, terwijl de overige buizen werden vervangen door buizen van grootere wanddikte, berekend voor drukkingen van 60 tot 100 atm. en geperst op het dubbele van den druk, waarbij zij moesten worden gebruikt.

Dit heeft het groote voordeel, dat de eerste 5 tot 20 atm. gaande buizen als afzonderlijke manometer beschikbaar blijven, wat noodig is omdat zij geregeld behalve als standaardmanometer ook als werkmanometer voor het gebied beneden 20 atm. dienen en in dit opzicht den in vorige mededeelingen beschreven van 20 tot 60 gaanden manometer, dien wij M_{60} zullen noemen, aanvullen. In den open manometer tot 20 atm., M_{60} en M_{120} bezitten wij dus een stel manometers, dat het geheele drukgebied over hetwelk wij thans de isothermen bij lage temperatuur volgen, overspant.

De stalen capillair links aan de buis B_5, die onder gewone omstandigheden aan het T-stuk T_3 gekoppeld is, wordt nu verbonden aan een leiding, die door middel van de kraan K_{18} de buis B_5 in verbinding brengt met de luchtleiding van M_{60}. Men begint nu druk op te zetten terwijl de kranen K_6—K_{19}, K_{22}, K_{23}, K_{27}, K_{28}, K_{32}, K_{34}—K_{37} alle open zijn, en men voert aldus den druk op tot ongeveer 60 atm., het kwik in M_{60} zal dan tot bijna bovenaan stijgen, terwijl de kwikmenisci in den open manometer alle op hunne plaats zullen blijven. Vervolgens sluit men kraan K_{36} en gaat nu voort met het opvoeren van den druk, waarbij dan het kwik in de buizen B_5 enz. op de gewone wijze gaat oploopen, en dus het surplus boven den druk van ongeveer 60 atm., die op M_{60} afgelezen wordt, aangeven. Het komt er dus op neer, dat men op deze wijze als in § 1 aangegeven de buizen B_5 enz. achter M_{60} koppelt. Verdere bijzonderheden aangaande deze inrichting zullen uit de figuur zonder nadere beschrijving wel duidelijk zijn.

Wil men de gelegenheid hebben om gelijktijdig de 5 eerste buizen en de 10 volgende elk op zich zelf, de eerste als open manometer tot 20 atm., de laatste als differentiaal-manometer van 60—100, of wel beide groepen mede tot een enkelen open manometer van 0—60 atmosfeeren te vereenigen, zoo is dit door eene nevenleiding naar de persbus met T-stuk en 2 kranen op de splitsingsplaats gemakkelijk — zooals inderdaad bij onze proeven het geval was — te verwezenlijken.

Bij de getroffen inrichting kon men met den manometer niet boven 100 atmosfeeren gaan. Om de meting op analoge wijze voort te zetten terwijl een open manometer tot 20 atm. beschikbaar blijft zal het noodig zijn over een nieuwen indexmanometer te beschikken, op welken men 100 atmosfeeren kan aflezen en die in de plaats van M_{60} komt, terwijl men 5 daarvoor geschikte buizen tot een differentiaal manometer voor het verschil der drukkingen van 100 en van 120 atmosfeeren aaneenschakelt.

§ 3. *Het normaalvolume.* De steel van den manometer was, gelijk wij boven zeiden, nauwkeurig gecalibreerd. De ijking met den open standaardmanometer kon dus tevens als eene bepaling van de isotherme van waterstof bij 20° C. dienen.

Daar het reservoir van de manometerbuis (volgens het model van Med. N°. 50) aan het benedeneinde voorzien is van een eveneens gecalibreerd U buisje, waarin zich het kwik bevindt, dat het manometergas afsluit wanneer de manometerbuis niet in het kwik van de persbus gedompeld is, kon zelfs het normaalvolume voor en na de samenpersing nauwkeurig bepaald worden.

Intusschen is dit bij onze proeven niet geschied. Voor eene eerste bepaling van de isotherme van waterstof van 60—100 atmosfeeren meenden wij te kunnen volstaan met eene indirecte bepaling, die wij verkregen door het te berekenen uit eene aflezing van M_{120} bij een door M_{60} aangewezen en door directe aansluiting bij den open standaardmanometer bekenden druk. Voor deze berekening immers beschikken wij over de formule, die SCHALKWIJK's waarnemingen binnen de grens van hun nauwkeurigheid weergeeft (Med. N°. 70).

Er werden 3 metingen gedaan die de volgende gegevens opleverden. De afwijkingen van het gemiddelde bedragen hoogstens $\frac{1}{3300}$. Als we in aanmerking nemen dat de meting met M_{60} in dit geval den druk met een nauwkeurigheid van $\frac{1}{4000}$ geeft, gelijk eene afzon-

TABEL I.

Datum	V_{20}	p	Normaalvol.
13 Febr. 1911	1.76969 c.M³	62.504 atm.	99.568 c.M³
21 „ „	1.76633 „	62.802 „	99.601 „
22 „ „	1.76017 „	63.039 „	99.618 „
		Gemiddeld	99.596 „

derlijke vergelijking met den open manometer van 0—60 nog bewees, en die met M_{120} het volume niet nauwkeuriger dan $\frac{1}{10000}$ dan is de uitkomst zeker bevredigend te noemen. Het gemiddelde werd dus als normaal volume genomen.

§ 4. *Uitkomsten.* Er werd slechts één reeks van metingen verricht. De berekening geschiedde voor M_{60} en den open manometer geheel als vroeger. Alleen valt op te merken dat de correcties voor het gewicht van de lichtkolommen van den open manometer berekend werden met de dichtheden opgegeven in de tabellen die door BRINKMAN (verg. ook Med. no. 146c) zijn afgeleid uit de waarnemingen van AMAGAT. In tabel II vinden we de resultaten van de metingen.

TABEL II.

Isothermen van Waterstof bij 20° C.

d	p	$pv_{A\,(W)}$	$pv_{\text{A. SCHALKWIJK}}$	$pv_{\text{A. AMAGAT}}$
60.120	67.101	1.11610	1.11625	
64.059	71.729	1.11966	1.11936	
67.507	75.797	1.12281	1.12211	
70.531	79.344	1.12494	1.12454	
73.853	83.266	1.12746	1.12723	
77.470	87.580	1.13043	1.13017	1.13227
[79.852	90.509	1.13349	1.13213	1.13425]

De afwijkingen van de waarden, die zouden volgen uit de formule van SCHALKWIJK zijn met uitzondering van de eerste alle in denzelfden zin. Behalve bij de betwijfelde waarneming die op de dichtheid 80 betrekking heeft, bedraagt de afwijking slechts ongeveer 1 op 1500, de gemiddelde positieve afwijking (de waarneming bij $d = 80$ buiten rekening latende) 0,0003 valt op de grens van wat men, lettende op de mate van nauwkeurigheid der waarnemingen, voor vast te stellen mag houden. De vijfde kolom van Tab. II bevat voor de hoogste drukkingen de waarden volgens de formule, welke uit de in Med. N°. 70 uit de waarnemingen van AMAGAT afgeleide reeksontwik-

kelingen is berekend en die aan het slot van Med. N°. 70 door SCHALKWIJK wordt opgegeven. Aan de extrapolatie van deze voor drukkingen boven 100 geldende formule bij afdaling van 100 tot 60 atmosfeeren is niet veel waarde te hechten, doch in de nabijheid van 90 atm. stelt de formule waarschijnlijk nog tot op een à twee duizendste voor wat uit de waarnemingen van AMAGAT zou volgen.

Onze waarnemingen — altijd die bij 90 atmosfeeren, van welke uit de volgende Mededeeling zal blijken, dat zij juist met veel geringer fout dan de andere is aangedaan, en die ons tot een andere gevolgtrekking zou voeren, wegens à priori gerezen twijfel buiten rekening latende — zouden er op wijzen, dat extrapolatie met de voor 4 tot 60 berekende formule van SCHALKWIJK boven 60 atmosfeeren, al geeft zij ook niet meer dezelfde nauwkeurigheid, bij 75 atm. (0,0003 in plaats van 0,0001) toch voldoende nauwkeurig is om vast te blijven houden aan de onderstelling, dat de waarde van AMAGAT bij 100 atmosfeeren te groot is. Dit zou dan echter minder zijn dan $^1/_{500}$, welk bedrag uit de formule van SCHALKWIJK werd afgeleid.

Natuurkunde. — De Heer KAMERLINGH ONNES biedt aan Mededeeling N°. 146*b* uit het Natuurkundig Laboratorium te Leiden: H. KAMERLINGH ONNES, C. A. CROMMELIN en Mej. E. I. SMID. „*Isothermen van twee-atomige stoffen en hunne binaire mengels XVIII. De isotherme van waterstof bij* 20° *C. van* 60 *tot* 100 *atmosferen*".

§ 1. *Inleiding.* De bepalingen, die in deze verhandeling medegedeeld worden, vormen eene herziening en uitbreiding van die der vorige mededeeling. Zij zijn te beschouwen als het eerste deel van een nauwkeuriger onderzoek om te komen tot eene aansluiting van de nauwkeurige isotherme bij 20° C. en van 4 tot 60 atm., die door SCHALKWIJK [1]) is bepaald, aan de isothermen van AMAGAT [2]), die eerst bij 100 atm. aanvangen.

In deze richting hebben zich ook reeds vroegere bepalingen van KAMERLINGH ONNES en HYNDMAN [3]) bewogen. Zij werden, met de

[1]) J. C. SCHALKWIJK, Zittingsversl. Juni 1901, Comm. N°. 70 (cont), Dissertatie, Amsterdam, 1902.

[2]) E. H. AMAGAT, Ann. de chim. et de phys. (6). 29. (1893) p. 68 en 505.

[3]) H. KAMERLINGH ONNES en H. H. F. HYNDMAN, Zittingsversl. Maart 1902, Comm. N°. 78.

piezometers voor lage temperaturen verricht en leverden dezelfde waarden als de metingen van SCHALKWIJK met de piezometers voor gewone temperatuur. Men kon dus met vertrouwen overgaan tot bepalingen bij 0° C. met dezelfde piezometers voor lage temperaturen. In de geciteerde verhandeling van KAMERLINGH ONNES en HYNDMAN werd ook reeds een bepaling van de isotherme voor 0° C. medegedeeld, die in eene latere mededeeling [1]) door eene meer nauwkeurige vervangen is. Het zal er nu op aankomen dit laatste onderzoek te herhalen en uit te breiden tot 100 atmosfeeren om de aansluiting aan AMAGAT te verkrijgen. Daarnevens zal ook eene bepaling met piezometer IV van SCHALKWIJK voorzien van een reservoir van den dubbelen inhoud en dus loopende van 60 tot 120 atm. dienen te worden ondernomen als voortzetting van het werk van eenigszins andere strekking, nl. het op het bereiken van een hoogere nauwkeurigheid ingerichte onderzoek van de isotherme bij 20° C. Immers wij wenschen deze nu ook van 60 tot 120 atm. met eene nauwkeurigheid van 1 op 10000 te leeren kennen.

In afwachting van dit onderzoek van de hoogste nauwkeurigheid kon alvast partij worden getrokken van eene noodzakelijke ijking van den werkmanometer M_{120} met den open standaardmanometer (gelijk bij de voorloopige bepalingen van de vorige mededeeling geschiedde) om de isotherme van waterstof bij 20 C. tot 100 atm. te leeren kennen, met eene nauwkeurigheid van 1 op 3000 tot 1 op 4000, gelijk voor de onderzoekingen met piezometers voor lage temperaturen, die tot 100 atmosfeeren zullen loopen en in de eerste plaats voor het zooeven genoemde onderzoek van de isotherme van 0° C. tot 100 atmosfeeren noodig is. De ijking van M_{120} diende tevens als schakel bij de vergelijking van eene drukbalans van SCHAEFFER en BUDENBERG met den open standaardmanometer, die in de volgende mededeeling behandeld zal worden.

§ 2. Wat de experimenteele methode betreft kunnen wij kort zijn, men vindt haar uitvoerig toegelicht in de vorige en in de volgende mededeeling, bij welke laatste zich ook een plaat bevindt. Wij vermelden alleen, dat wij het noodig vonden den gesloten manometer M_{60} opnieuw bij een paar drukkingen met den open manometer te vergelijken aangezien sinds de laatste vergelijking wederom verscheidene jaren verloopen waren en er vroeger eens eene kleine verandering van het normaalvolume was opgemerkt.

[1]) H. KAMERLINGH ONNES en C. BRAAK, Zittingsversl. Nov. 1907, Comm. N°s. 100*a* en 100*b* en C. BRAAK, Dissertatie, Leiden, 1907.

Tabel I, waarin O. M. „open manometer" beteekent, bevat de uitkomsten van deze vergelijking.

TABEL I. Vergelijking M_{60} met O. M.

Datum	Serie	N°.	O. M. in atm. int.	M_{60} in atm. int.	O. M.—M_{60} abs.	O. M.—M_{60} in %
29 Jan. 1915	II	1	24.100	24.103	— 0.003	— 0.013
29 Jan.	II	2	24.103	24.104	— 1	— 4
29 Jan.	III	2	39.955	39.957	— 2	— 5
30 Jan.	IV	2	60.151	60.142	+ 9	+ 15

Neemt men de nauwkeurigheid van de beide instrumenten in aanmerking, dan zal men tot de overtuiging komen, dat de bereikte overeenstemming volkomen bevredigend moet genoemd worden.

In tegenstelling met de voorloopige bepalingen der vorige mededeelingen werd thans, om eene zoo onafhankelijk mogelijke bepaling der isotherme te verkrijgen, het normaalvolume van M_{120} direct bepaald.

De uitkomsten van deze bepalingen waren:

Waarneming I: 102.875 cM.³
„ II: [102.817] „
„ III: 102.874 „

Waarneming II is bij het opmaken van het gemiddelde met het halve gewicht in rekening gebracht, aangezien zich bij die, slechts aan de beide andere waarnemingen aansluitende bepaling, eene onregelmatigheid schijnt te hebben voorgedaan, zooals ook duidelijk bleek uit de discussie van waargenomen temperatuur, druk en barometerstand in verband met elkaar. Als gemiddelde werd dus aangenomen 102.63 cM.³

§ 3. *Uitkomsten.* Deze zijn samengevat in tabel II. De drukkingen zijn opgegeven in internationale atmosfeeren, (75.9488 cM. kwik te Leiden), bij de dichtheden (d_A) en volumina (v_A) is het normaal volume als eenheid aangenomen.

Wat de voorstelling van deze waarnemingen door een reeks met opklimmende machten [1]) van d_A betreft, deed zich de vraag voor

[1]) H. Kamerlingh Onnes, Zittingsversl. Juni 1901. Comm. N°. 71.

TABEL II.

Isotherme waterstof 20° C.

p	d_A	$p\,v_A$
65.247	58.500	1.11533
73.079	65.205	1.12075
77.363	68.826	1.12404
81.188	72.059	1.12670
85.133	75.374	1.12948
88.377	78.074	1.13198
92.677	81.660	1.13493
96.490	84.817	1.13765
100.336	87.979	1.14047

in hoeverre zij door SCHALKWIJK's van 4 tot 60 atm. geldende formule:

$$pv_A = 1.07258 + 0.6671 \times 10^{-3}\, d_A + 0.993 \times 10^{-6}\, d_A{}^2$$

zouden kunnen worden voorgesteld, met andere woorden: of SCHALKWIJK's formule, geldend tot 60 atm., tot 100 zou mogen worden geëxtrapoleerd.

Tabel III bevat de uitkomsten van eene vergelijking van onze waarnemingen met de formule van SCHALKWIJK:

TABEL III. Vergelijking met de formule van SCHALKWIJK.

$pv_A(W)$	$pv_A(R)$	$W-R$ abs.	$W-R$ in %
1.11533	1.11499	+ 0.00034	+ 0.03
2075	2028	47	4
2404	2317	87	8
2670	2578	92	8
2948	2847	101	9
3198	3068	130	12
3493	3364	129	12
3765	3627	138	12
4047	3892	155	14

TABEL IV. Isotherme van waterstof 20° C.
4—100 atm.

$pv_A = 1.07261 + 0.65712 \times 10^{-3}\ d_A + 1\,2926 \times 10^{-6}\ d_A$

	pv_A (W)	pv_A (R)	W—R abs.	W—R in %
Schalkwijk.	1.07677	1.07676	+ 1.00001	0.00
	7797	7811	— 14	— 1
	7982	7970	+ 12	+ 1
	8160	8125	+ 35	+ 3
	8141	8138	+ 3	0
	8321	8295	+ 26	+ 2
	8383	8393	— 10	— 1
	8770	8719	+ 51	+ 5
	9023	9012	+ 11	+ 1
	9125	9108	+ 17	+ 2
	9318	9343	— 25	— 2
	9491	9517	— 26	— 2
	9636	9618	+ 18	+ 2
	1.10093	1.10110	— 18	— 2
	0647	0650	— 3	0
	1157	1186	— 29	— 3
K. Onnes, Dorsman, Holst	1.11636	1.11676	— 0.00040	— 0.04
	1992	1998	— 6	— 1
	2307	2284	+ 23	+ 2
	2520	2535	— 15	— 1
	2772	2816	— 44	— 4
	3069	3123	— 54	— 5
	3375	3329	+ 46	+ 4
K. Onnes, Crommelin, Mej. Smid.	1.11533	1.11547	— 0.00014	— 0.01
	2075	2096	— 21	— 2
	2404	2396	+ 8	+ 1
	2670	2667	+ 3	0
	2948	2948	0	0
	3198	3179	+ 19	+ 2
	3493	3489	+ 4	0
	3765	3765	0	0
	4047	4042	+ 5	0

§ 4. *Discussie.* Zooals men uit tabel III ziet, vertoonen de afwijkingen een zeer duidelijk systematisch verloop, in de buurt van 60 atm. zijn zij nog klein maar bij hooger drukkingen worden zij veel grooter en treden ver buiten de grenzen van onze nauwkeurigheid.

Bij de berekening van een nieuwe formule zijn wij nu uitgegaan van de waarde voor A_{10} [1]) van KAMERLINGH ONNES en BRAAK, nl. $A_{10}=0.99942$ waaruit volgt $A_{20}=1.07261$ en wij hebben vervolgens B_A en C_A volgens de methode der kleinste quadraten berekend uit alle waarnemingen van 4 tot 100 atm., nl. die van SCHALKWIJK en die van deze mededeeling, zoodat deze formule voorstelt de isotherme van waterstof van 20°, van 4 tot 100 atm.

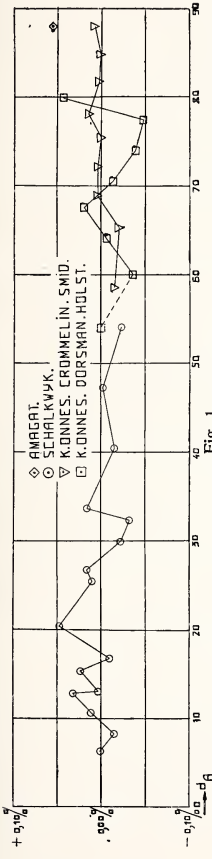


Fig. 1.

Tabel IV geeft de afwijkingen van de waarnemingen van SCHALKWIJK, van die van de vorige en van die van deze mededeeling.

De waarnemingen van de vorige mededeeling zijn niet bij de berekening van de formule in aanmerking genomen. Zij zijn wel in deze tabel opgegeven. Daarbij is echter in rekening gebracht, dat het normaalvolume in de vorige mededeeling met de formule van SCHALKWIJK berekend is, doch thans het best met onze meer definitieve formule wordt bepaald. De getallen hebben dus ook andere waarden als uit Tabel II van de vorige mededeeling zouden volgen.

De afwijkingen zijn grafisch voorgesteld op fig. 1. In 't oog vallend is, hoezeer de nauwkeurigheid der bepalingen sedert de vorige metingen is verhoogd. Ditmaal geschiedden zij dan ook onder bijzonder gunstige omstandigheden, (uiterst constante kamertemperatuur, volkomen afwezigheid van lekken, enz.); mede door de groote er aan besteede zorg schijnen zij tot de volle maat van de te verkrijgen nauwkeurigheid opgevoerd te zijn.

Eene nauwkeurigheid van $\frac{1}{5000}$ à $\frac{1}{10000}$

[1]) Voor de notatie der viriaalcoëfficienten zie men Comm. N°. 71.

die blijkt uit de mooie aansluiting van onze uitkomsten aan de formule kan wegens de onzekerheid van het normaalvolume slechts relatief verkregen zijn. Dat de mate van aansluiting aan de waarnemingen van SCHALKWIJK even voortreffelijk is zal dus het gevolg van een toevallig samentreffen van gunstige omstandigheden zijn. Het is echter een feit, dat het door hem bepaalde stuk van de isothermen door het onze zonder sprong wordt voortgezet.

In de figuur is verder aangegeven de waarde van pv_A, die voor 20° C. en 100 atm. volgens de ontwikkelingen van Med. N°. 71 zou volgen uit de waarnemingen van AMAGAT en die berekend is met eene door SCHALKWIJK opgegeven formule. De afwijking van deze waarde van die volgens onze formule bedraagt slechts 1 op 1000. Nemen wij in aanmerking, dat deze berekening in werkelijkheid eene, zij het dan ook weinig de grenzen der waarnemingen overschrijdende, extrapolatie is, daar bij AMAGAT de isotherme van 0° C. de eenige is, die tot 100 atm. afdaalt, dan mag de overeenstemming met AMAGAT voortreffelijk genoemd worden. Wij kunnen thans dus ook het vermoeden ter zijde stellen, dat de waarde van AMAGAT bij 100 atm. misschien 1 op 500 te groot was. Tot dit vermoeden hadden de tot 60 gaande bepalingen van SCHALKWIJK aanleiding gegeven en de tot 90 atm. gaande voorloopige bepalingen der vorige mededeeling hadden het niet kunnen wegnemen, al wezen zij ook in de richting, dat het polynoom van 3 termen, waardoor de pv_A van SCHALKWIJK met toepassing der kleinste quadraten werd voorgesteld, bij hoogere drukkingen niet meer geheel voldeed. De thans bereikte tot 1 op 1000 gaande overeenstemming met AMAGAT wettigt het vertrouwen, dat eene met de thans door ons bereikte nauwkeurigheid verrichte bepaling der isotherme van 0° C. bij 100 atm. de onmiddellijke waarneming van AMAGAT omtrent dit punt volledig zal bevestigen. Onze uitkomsten zijn dus wel geschikt om de waarde van AMAGAT's prachtig werk in het licht te stellen.

De waarde van B_A in de ontwikkeling

$$pv_A = A_A + \frac{B_A}{v_A} + \frac{C_A}{v_A^2} + \frac{D_A}{v_A^4}$$

waar $\frac{D_A}{v^4}$ verwaarloosd mag worden, die uit onze formule volgt, sluit goed aan bij de door KAMERLINGH ONNES en BRAAK en door SCHALKWIJK uit hunne isotherme-bepalingen berekende waarden. Teekent men deze B_A-waarden als functie van de temperatuur, dan vertoonen deze van de kromme, die men er doorheen leggen kan, slechts geringe afwijkingen. De B_A-waarden volgens AMAGAT zijn vrij aanmerkelijk grooter.

Stemt dus de B_A goed overeen met wat in verband met de reeds bestaande waarnemingen te verwachten was, anders is het met de C_A gesteld. Afgaande op de C_A-waarden volgens KAMERLINGH ONNES en BRAAK bij lage, en die volgens AMAGAT bij gewone en hoogere temperaturen, zou men bij 20° verwachten, dat C_A ongeveer $= 0{,}6 \times 10^{-6}$ zou zijn, terwijl door ons een meer dan 2 maal zoo groote waarde van C_A gevonden wordt. Dat SCHALKWIJK's C_A, n.l. $0{,}993 \times 10^{-6}$ eveneens aanmerkelijk grooter dan de verwachte waarde is behoeft ons minder te verbazen, immers bij de grootste door hem bereikte dichtheid is de waarde van den term $C_A d_A^2$ nog niet meer dan ongeveer 0,003, zoodat hier slechts een zeer geringe nauwkeurigheid te verwachten was; bij onze waarnemingen echter klimt de term $C_A d_A^2$ bij de grootste dichtheid tot bijna 1 % van pv_A, zoodat men hier op een, zooal steeds nog geringe, dan toch vele malen grooter nauwkeurigheid zou meenen te mogen rekenen.

Wij hebben tevergeefs gezocht naar gebreken in onze waarnemingen, die eene verklaring van deze onverwacht groote waarde van C_A zouden kunnen geven. Gelijk wij reeds vermeldden lieten de waarnemingen hoogstens in de bepaling van het normaalvolume iets te wenschen over, verder was dit in geen enkel opzicht het geval. Ook de onderstelling, dat eene kleine fout in de calibratie van den top van de manometerbuis zou zijn ingeslopen, kon hier niets verklaren, tenzij voor die fout een bedrag ondersteld werd, dat door de metingen ten eenenmale is uitgesloten. Natuurlijk blijft het de vraag, of de gebruikte reeksontwikkeling, waarbij de term met v_A^{-3} wordt overgeslagen, den loop der isothermen in dit gebied met eene, aan de nauwkeurigheid der waarnemingen beantwoordende, juistheid kan voorstellen. De waarnemingen zijn voor dit gebied immers veel nauwkeuriger dan over het overige isothermennet van hetwelk de ontwikkeling in het polynoom in den bekenden vorm werd gekozen voor de voorstelling van het geheele net. Het feit, dat de afwijkingen in het gebied beneden 60 atm. een systematisch verloop hebben zou er op kunnen wijzen, dat de gekozen ontwikkeling inderdaad voor het thans gestelde doel niet geheel voldoende is.

In eene latere mededeeling zullen de waarnemingen in verband met het overige vrij uitgebreide waarnemingsmateriaal aangaande de toestandsvergelijking van waterstof worden behandeld.

Natuurkunde. — De Heer KAMERLINGH ONNES biedt aan Mededeeling N°. 146*c* uit het Natuurkundig Laboratorium te Leiden: C. A. CROMMELIN en Mej. E. I. SMID: „*Eene vergelijking van een drukbalans van* SCHÄFFER *en* BUDENBERG *met den open standaardmanometer van het Leidsche Natuurkundige Laboratorium tusschen* 20 *en* 100 *atmosferen, als bijdrage tot de theorie van de drukbalans van* S. *en* B."

(Mede aangeboden door den Heer J. P. KUENEN).

§ 1. *Inleiding. Doel van het onderzoek.* De in de vorige mededeeling behandelde voortzetting van de bepaling der isotherme van waterstof bij gewone temperatuur van 60 tot 100 atmosferen bood tevens eene welkome gelegenheid om over te gaan tot eene reeds langen tijd beoogde vergelijking van de drukbalans van SCHÄFFER en BUDENBERG met den open manometer van het Leidsche natuurkundige laboratorium.

Bij de isothermenbepalingen van gassen onder hoogen druk, die te Amsterdam door Prof. KOHNSTAMM met het instrumentarium van het VAN DER WAALS-fonds zijn ondernomen, berusten de metingen van den druk op aanwijzingen van een drukbalans van SCHÄFFER en BUDENBERG, terwijl ook de bepaling van de eenheid, waarin het volume van het gas bij de waarnemingen onder hoogen druk wordt uitgedrukt, door de aanwijzingen van zulk eene drukbalans wordt beheerscht. Immers, dit „normaalvolume" wordt door KOHNSTAMM en WALSTRA [1]) afgeleid uit het volume, dat volgens de isotherme van waterstof, door SCHALKWIJK [2]) te Leiden met behulp van den open manometer van KAMERLINGH ONNES [3]) bepaald, behoort bij den druk, aangegeven door de drukbalans. Om bij de onderzoekingen van KOHNSTAMM en WALSTRA de waargenomen drukkingen en volumina om te zetten in werkelijke drukkingen en volumina, die noodig zijn om de toestandsvergelijking op te stellen, is dus een onderzoek omtrent den werkelijken druk, die met eene bepaalde aanwijzing van de drukbalans van SCHÄFFER en BUDENBERG overeenkomt, onmisbaar.

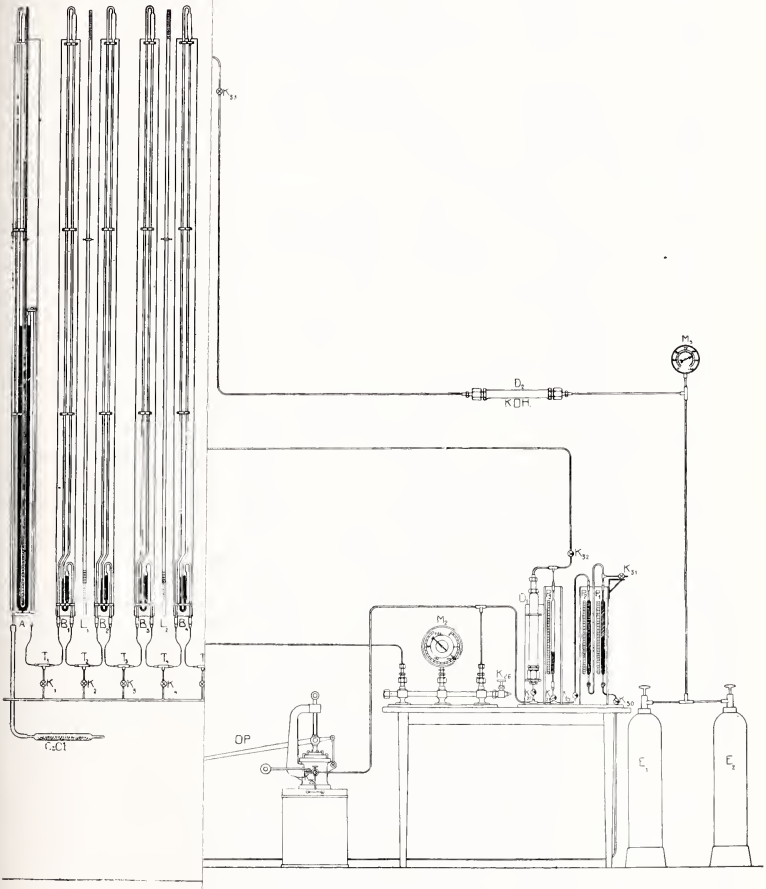
Daar de zooeven genoemde open manometer veroorlooft absolute drukbepalingen tot 120 atmospheren met groote nauwkeurigheid te verrichten, kon door eene vergelijking van de kleine drukbalans,

[1]) PH. KOHNSTAMM en K. W. WALSTRA, Zittingsversl. Dec. 1913, Jan. en April 1914 en K. W. WALSTRA, Dissertatie Amsterdam 1914. In deze verhandelingen komt ook eene beschrijving van de drukbalans voor.

[2]) J. C. SCHALKWIJK, Zittingsversl. Dec. 1900 en Jan. 1901. Comm. N°. 67, en Dissertatie, Amsterdam, 1902.

[3]) H. KAMERLINGH ONNES, Zittingsversl. April 1898. Comm. N°. 44.

C. A. CROMMELIN. rdmanometer van het Leidsche Natuurkundige Laboratorium tusschen 20 en 100 atmosferen, al



Natuurkunde. — De Heer KAMERLINGH ONNES biedt aan Mededeeling N°. 146*c* uit het Natuurkundig Laboratorium te Leiden: C. A. CROMMELIN en Mej. E. I. SMID: „*Eene vergelijking van een drukbalans van* SCHÄFFER *en* BUDENBERG *met den open standaardmanometer van het Leidsche Natuurkundige Laboratorium tusschen* 20 *en* 100 *atmosferen, als bijdrage tot de theorie van de drukbalans van* S. *en* B."

(Mede aangeboden door den Heer J. P. KUENEN).

§ 1. *Inleiding. Doel van het onderzoek.* De in de vorige mededeeling behandelde voortzetting van de bepaling der isotherme van waterstof bij gewone temperatuur van 60 tot 100 atmosferen bood tevens eene welkome gelegenheid om over te gaan tot eene reeds langen tijd beoogde vergelijking van de drukbalans van SCHÄFFER en BUDENBERG met den open manometer van het Leidsche natuurkundige laboratorium.

Bij de isothermenbepalingen van gassen onder hoogen druk, die te Amsterdam door Prof. KOHNSTAMM met het instrumentarium van het VAN DER WAALS-fonds zijn ondernomen, berusten de metingen van den druk op aanwijzingen van een drukbalans van SCHÄFFER en BUDENBERG, terwijl ook de bepaling van de eenheid, waarin het volume van het gas bij de waarnemingen onder hoogen druk wordt uitgedrukt, door de aanwijzingen van zulk eene drukbalans wordt beheerscht. Immers, dit „normaalvolume" wordt door KOHNSTAMM en WALSTRA [1]) afgeleid uit het volume, dat volgens de isotherme van waterstof, door SCHALKWIJK [2]) te Leiden met behulp van den open manometer van KAMERLINGH ONNES [3]) bepaald, behoort bij den druk, aangegeven door de drukbalans. Om bij de onderzoekingen van KOHNSTAMM en WALSTRA de waargenomen drukkingen en volumina om te zetten in werkelijke drukkingen en volumina, die noodig zijn om de toestandsvergelijking op te stellen, is dus een onderzoek omtrent den werkelijken druk, die met eene bepaalde aanwijzing van de drukbalans van SCHÄFFER en BUDENBERG overeenkomt, onmisbaar.

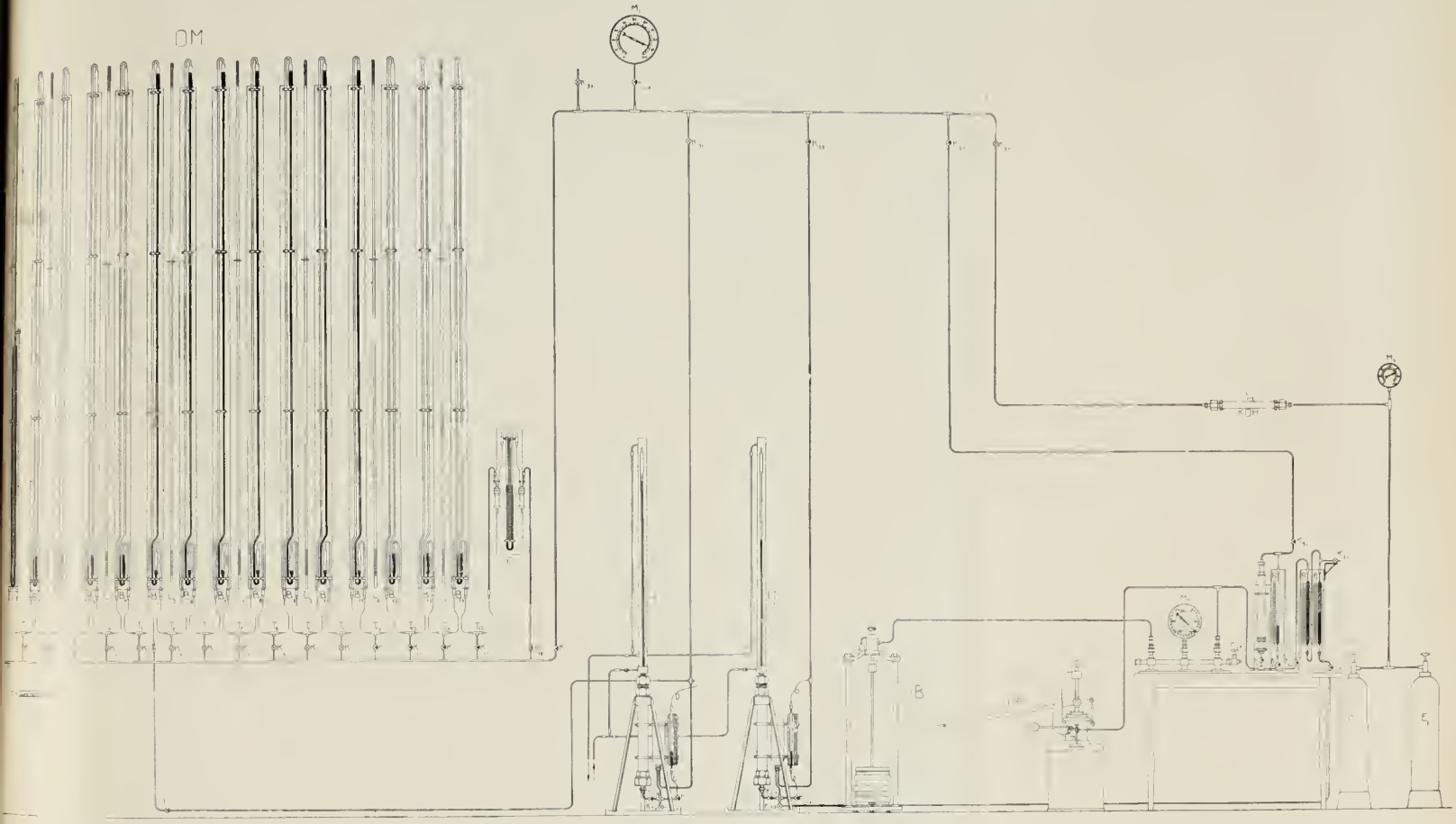
Daar de zooeven genoemde open manometer veroorlooft absolute drukbepalingen tot 120 atmospheren met groote nauwkeurigheid te verrichten, kon door eene vergelijking van de kleine drukbalans,

[1]) PH. KOHNSTAMM en K. W. WALSTRA, Zittingsversl. Dec. 1913, Jan. en April 1914 en K. W. WALSTRA, Dissertatie Amsterdam 1914. In deze verhandelingen komt ook eene beschrijving van de drukbalans voor.

[2]) J. C. SCHALKWIJK, Zittingsversl. Dec. 1900 en Jan. 1901. Comm. N°. 67, en Dissertatie, Amsterdam, 1902.

[3]) H. KAMERLINGH ONNES, Zittingsversl. April 1898. Comm. N°. 44.

C. A. CROMMELIN en Mej. E. I. SMID: „Eene vergelijking van een drukbalans van Schäffer en Budenberg met den open standaardmanometer van het Leidsche Natuurkundige Laboratorium tusschen 0 en 100 atmosferen, als bijdrage tot de theorie van de drukbalans van S. en B".



die bij de proeven van KOHNSTAMM en WALSTRA heeft gediend, in allen gevalle reeds het normaalvolumne, dat voor de metingen bij lageren druk geldt, worden vastgesteld.

Voor het verkrijgen van een oordeel omtrent de nauwkeurigheid van de bepaling van de zeer hooge drukkingen was verder de vergelijking van de kleine drukbalans met den open manometer, afgezien van het vaststellen van de waarde der aanwijzingen binnen het onderzochte gebied, reeds van groote waarde. De wenschelijkheid van zulk eene vergelijking is kort geleden nog door KOHNSTAMM en WALSTRA betoogd.

Van de theorie van de drukbalans is nog slechts weinig bekend en zelfs dit weinige is nog niet op eenigszins afdoende wijze aan het experiment getoetst. En wat ten slotte het ergste is, de tot nu genomen proeven bevestigen de theorie niet. Wij hebben hier voornamelijk het oog op het werk van E. WAGNER [1]), wiens berekeningen aangaande een Amagat-manometer mutatis mutandis ook op een drukbalans zijn toe te passen. WAGNER berekent de kracht, die de cylinder van een Amagat-manometer ondervindt ten gevolge van de wrijving der olie, die door de kleine tusschenruimte tusschen zuiger en cylinder stroomt en vindt, dat deze kracht in de praktijk van nauwkeurige metingen veelal niet verwaarloosd zal mogen worden. Om dus uit de aanwijzingen van den manometer den juisten druk te berekenen, moet men aan die aanwijzingen eene correctie aanbrengen, maar aangezien in de uitdrukking voor de kracht, behalve constanten van het apparaat, alleen de druk als factor voorkomt, kan men deze correctie aanbrengen aan de doorsnede, waarop de druk werkt; de zoo gecorrigeerde doorsnede, de functioneele doorsnede, is dus volgens WAGNER's theoretische beschouwingen een constante van den toestel en wijkt natuurlijk iets van de werkelijke doorsnede af. WAGNER bepaalde door middel van proeven bij geringen druk de functioneele doorsnede van zijn Amagat-manometer, hij mat de werkelijke doorsnede en vond .... beide aan elkaar gelijk! Deze uitkomst is in strijd met de theorie, wat er, aangenomen, dat WAGNER's proeven vertrouwen verdienen, op wijst, dat die theorie niet zoo eenvoudig is, en dat er wellicht nog andere factoren zijn die hun invloed doen gelden op de functioneele doorsnede, waardoor het dan misschien zelfs zou kunnen gebeuren, dat de functioneele doorsnede afhankelijk van den druk zou blijken te zijn.

Om dit alles tot klaarheid te brengen, d.w.z. om een theorie van de drukbalans op te stellen en deze theorie aan het experiment te

[1]) E. WAGNER, Dissertatie, München, 1904 en Ann. d. Phys. (4) 15 (1904) pg. 906. Vgl. ook G. KLEIN, Dissertatie Techn. Hochschule, Berlijn, 1909.

toetsen, dient men eenerzijds het instrument uit experimenteel oogpunt zoo uitvoerig mogelijk te bestudeeren d.w.z. de aanwijzingen van het instrument over een zoo groot mogelijk gebied van drukkingen te vergelijken met die van een standaardmanometer en anderzijds de afmetingen van de afzonderlijke deelen van het instrument aan zoo nauwkeurig mogelijke metingen te onderwerpen. Op grond van de aldus verkregen uitkomsten zal het dan wellicht mogelijk zijn een meer exacte theorie op te bouwen.

Mocht nu bij het onderzoek blijken, dat de functioneele doorsnede in overeenstemming met WAGNER's theorie over het geheele gebied van vergelijking onafhankelijk van den druk is, dan zou men grond hebben om ook buiten het gebied, waarover de vergelijking met den open manometer zou kunnen worden voortgezet (nl. boven 120 atmosferen), te extrapoleeren en dus bij de aanwijzing van 250 atmosferen den werkelijken druk met dezelfde functioneele doorsnede als b.v. bij 100 atmosferen gevonden werd, te berekenen; de groote drukbalans van het VAN DER WAALS-fonds, die een meetgebied heeft van 250 tot 5000 atm. zou dan bij 250 atm. met de kleine kunnen worden vergeleken, en de met beide instrumenten door KOHNSTAMM en WALSTRA gemeten drukkingen van de isothermen van waterstof zouden dan met behulp van de aldus bepaalde functioneele doorsneden kunnen worden gecorrigeerd.

Voorloopig zijn wij met de vergelijking, ook in verband met de bepaling der isotherme bij 20° C., die in de vorige mededeeling behandeld is, slechts tot 100 atmosferen gegaan. Het gebied van 60 tot 100 atmosferen leverde reeds genoeg gegevens om een verder systematisch onderzoek van verschillende vragen omtrent de theorie van de drukbalans wenschelijk te maken, een onderzoek, waarbij echter de Leidsche toestellen niet noodig zijn. Met het voortzetten der bepalingen, die bij klimmenden druk steeds moeilijker worden, hebben wij gemeend te kunnen wachten, totdat dit onderzoek zal zijn verricht.

§ 2. *Experimenteele methode.* Eene gelijktijdige aflezing van den open manometer en de drukbalans bleek niet wel mogelijk te zijn. Bij de drukbalans toch is de druk in de olieleidingen alleen dan constant, wanneer de zuiger met de gewichten vrij draait en dit duurt niet langer dan een paar minuten hoogstens; is de rotatiebeweging bijna tot stilstand gekomen en brengt men den zuiger met de hand weer aan het draaien, dan oefent men, hoe voorzichtig men ook te werk gaat, op den zuiger kleine verticale krachten uit, die zich als drukstooten in de leidingen voortplanten en het druk-

evenwicht verstoren. Nu vorderen de aflezingen aan den open manometer een vrij wat langer tijd dan de paar minuten, die de aan zichzelf overgelaten drukbalans tot onze beschikking stelt, ja, wanneer alle buizen op druk staan duurt zoo'n aflezing, uitgevoerd door 2 samenwerkende waarnemers, ongeveer 3 kwartier.

Aan éene gelijktijdige aflezing van drukbalans en open manometer waren derhalve vrijwel onoverkomelijke bezwaren verbonden, zoodat wij besloten de vergelijking uit te voeren door tusschenkomst van de beide gesloten waterstofmanometers van het Leidsche Laboratorium, M_{60} en M_{120}, waarvan de eerste een meetgebied van 20 tot 60 atm., de tweede een meetgebied van 60 tot 120 atm. bezit. Wij willen er hier reeds op wijzen, dat deze wijze van werken de beoogde nauwkeurigheid in geen enkel opzicht heeft geschaad, zooals bovendien uit de discussie in de volgende paragraaf zal blijken.

De bijgevoegde figuur stelt voor den open manometer *O. M.*, de beide gesloten manometers M_{60} en M_{120} en de drukbalans *D. B.* met haar olieperspomp *O. P.*, benevens de leidingen en kranen, waardoor de verschillende instrumenten met elkaar in verbinding waren gebracht. De inrichting en werkwijze der verschillende manometers is reeds herhaaldelijk beschreven en afgebeeld, zoodat wij daarop thans niet nader behoeven in te gaan [1]).

Eene kleine complicatie veroorzaakte nog het overbrengen van den druk van de met olie gevulde leidingen van de drukbalans op de leidingen der Leidsche manometers, waarin voor het overbrengen van druk steeds samengeperste lucht gebruikt wordt. Dit overbrengen geschiedde door middel van de stalen buis D_1 met het peilglas P_3. Het niveau van de olie daarin kon met behulp van de oliepomp *O. P.* steeds behoorlijk op peil gehouden worden. Toen deze inrichting eenigen tijd in gebruik was, bleek het, dat kleine drukveranderingen in de olie van de drukbalans, veroorzaakt door het opleggen van gewichtjes op den zuiger, slechts zeer langzaam en traag naar de manometers M_{60} en M_{120} werden overgebracht; het was dus wenschelijk de druk in de olie van de drukbalans door middel van buizen, uitsluitend met vloeistof gevuld, op het kwik van de gesloten manometers over te brengen met uitschakeling

[1]) Open manometer: H. Kamerlingh Onnes, Zittingsversl. Oct. 1898, Comm. N°. 44, en J. C. Schalkwijk, Dissertatie, Amsterdam 1902. H. Kamerlingh Onnes, C. Dorsman en G. Holst, dit Zittingsversl. Comm. No. 146a. Manometer M_{60}: H. Kamerlingh Onnes en H. H. F. Hyndman, Zittingsversl. Maart 1902, Comm. N°. 78, § 17, H. Kamerlingh Onnes en C. Braak, Zittingsversl. Dec. 1906, Comm. N°. 97a, § 3. Manometer M_{120}: dit Zittingsversl. Comm. N° 146a en 146b. Drukbalans: Ph. Kohnstamm en K. W. Walstra l.c.

van de luchtleidingen. Deze inrichting kon gemakkelijk aan M_{120} aangebracht worden, door aan kraan K_{28} (die eigenlijk dient om den manometer bij het monteeren met kwik te vullen) een stalen buis met peilglas P_1 aan te schroeven. Achter dit peilglas werd een tweede peilglas P_2 gemonteerd en dit tweede peilglas stond in verbinding met de olieleidingen. Van het kwik onder in het eerste peilglas op de olie boven in het tweede peilglas werd de druk overgebracht door middel van glycerine.

Wij voerden nu den druk eerst op de gewone wijze op met samengeperste lucht; opende men dan de kraan K_{30} en sloot men de kranen K_{27} en K_{28}, dan had men een drukoverbrenging uitsluitend door middel van vloeistoffen. Het verder opvoeren van den druk geschiedde met behulp van de oliepomp. Deze inrichting beantwoordde volkomen aan de verwachtingen, drukveranderingen van $\frac{1}{10000}$ in de olie van de drukbalans werden nu instantaan aangewezen door M_{120}.

§ 3. *Nauwkeurigheid.* Opdat men zich een oordeel zal kunnen vormen over de te verwachten nauwkeurigheid, mogen hier eenige opgaven volgen over de absolute en relatieve nauwkeurigheid van de aanwijzingen der verschillende instrumenten.

De open manometer geeft, mits niet lekkend en bij zorgvuldig constant gehouden kamertemperatuur, met zekerheid een, natuurlijk absolute, nauwkeurigheid van 0.01 %.

De manometer M_{60} waarborgt, wanneer men bij de aflezing van 0.1 m.m. zeker is (en dit kan zonder twijfel bereikt worden),

bij 20 atm. een nauwkeurigheid van 0.008 %,
„ 60 „ „ „ „ 0.020 %.

Voor den manometeter M_{120} gelden de volgende getallen:

bij 65 atm. een nauwkeurigheid van 0.007 %,
„ 100 „ „ „ „ 0.016 %.

De voor deze beide manometers opgegeven nauwkeurigheid is niet alleen relatief, maar ook voor een groot aantal punten absoluut, aangezien beide instrumenten bij die punten direct met den open manometer zijn vergeleken. Wat de drukbalans betreft, noch over de absolute, noch ook over de relatieve nauwkeurigheid was bij den aanvang van ons onderzoek iets met zekerheid bekend. Alleen had men kunnen constateeren, dat de gevoeligheid van instelling in de buurt van den ingestelden druk zeer groot is en stellig wel 0.02 % à 0.01 % bedraagt. Was b.v. de drukoverbrenging met vloeistoffen in functie en was de drukbalans belast met 65 K.G., dan kon men toevoeging van 10 Gr. aan die belasting met volkomen zekerheid

op M_{120} waarnemen. De gegevens aangaande de nauwkeurigheid van de drukbalans, die wij thans uit ons onderzoek verkregen hebben, zullen bij de discussie der resultaten ter sprake komen.

§ 4. *De berekeningen.* De berekeningen van de aanwijzingen van den open manometer zijn in beginsel zeer eenvoudig; aan de verschillende correcties moet echter de noodige aandacht besteed worden, wil men van de nauwkeurigheid van 0.01 % zeker zijn. Deze correcties zijn door SCHALKWIJK in zijn proefschrift uitvoerig gediscussieerd zoodat wij ons hier tot een paar opmerkingen kunnen bepalen. De correctie tengevolge van het gewicht der kolommen samengeperste lucht, die dienen om den druk van de eene buis op de andere over te brengen, wordt bij de hoogere drukkingen vrij aanzienlijk. Wij zouden in plaats van lucht, waterstof kunnen gebruiken,[1]) wat een dubbel voordeel zou hebben opgeleverd: ten eerste wordt daardoor de correctie meer dan 10 maal kleiner en ten tweede is de isotherme van waterstof van 20° thans tot 100 atm. met groote nauwkeurigheid bekend,[2]) zoodat de correctie met groote nauwkeurigheid berekend kan worden. Weliswaar moet men dan over zeer zuivere waterstof beschikken, om zeker van het soortelijk gewicht te kunnen zijn, maar door distillatie wordt in het cryogene laboratorium zoo volkomen zuivere waterstof bereid, dat de betrekkelijk groote invloed van sporen bijgemengde lucht op het soortelijk gewicht niet behoeft te worden gevreesd. Wij hebben er ons echter van overtuigd, dat het voor drukkingen tot 100 atm. nog niet noodig was tot deze complicatie over te gaan en wij hebben er dus de voorkeur aan gegeven de correctie voor lucht te berekenen.

Daarvoor stonden ten dienste de isothermen van AMAGAT[3]) welke door BRINKMAN[4]) en door KAMERLINGH ONNES[5]) op verschillende wijze door vergelijkingen zijn voorgesteld, met behulp van welke correctietabellen werden berekend. De correcties, berekend volgens beide methoden komen zelfs bij 100 atmospheren nog tot op 0.5 mm.

[1]) Deze methode werd reeds in 1898 door H. KAMERLINGH ONNES aanbevolen, zie Zittingsversl. Oct. 1898, Comm. N°. 44.

[2]) J. C. SCHALKWIJK, Zittingsversl. Dec. 1900 en Jan. 1901. Comm. N°. 67, Zittingsversl. Mei en Juni 1901, N°. 70, Dissertatie, Amsterdam, 1902. H. KAMERLINGH ONNES, C. A. CROMMELIN en Mej. E. I. SMID, Dit Zittingsversl. Comm. N°. 146b. Men zie voor de temperatuurcorrectie de empirische toestandsvergelijking van H. KAMERLINGH ONNES in de publicatie van J. P. DALTON, Zittingsversl. Maart 1909. Comm. N°. 109a.

[3]) E. H. AMAGAT, Ann. de chim. et de phys. (6) 29, Juni en Augustus 1893.

[4]) C. H. BRINKMAN, Dissertatie, Amsterdam, 1904.

[5]) Zie J. P. DALTON, Zittingsversl. April 1909 § 2. Comm. N°. 109c.

overeen. De uitkomsten bewijzen, zooals uit het vervolg zal blijken, dat op deze wijze de correctie met voldoende nauwkeurigheid benaderd wordt.

De correctie voor de samendrukbaarheid van het kwik blijft wel, zelfs bij 100 atm., gering, maar komt toch in aanmerking. Ook voor deze correctie hebben wij een tabel berekend, waaraan de samendrukbaarheidscoëfficient 0.00000392 volgens AMAGAT ten grondslag is gelegd.

De correctie ten gevolge van het stroomen van het kwik door de buizen, uitvoerig door SCHALKWIJK gediscussieerd, behoefde niet aangebracht te worden: het kwik stond volkomen stil. Dank zij de aan de glazen buizen *gesoldeerde* stalen overpijpjes, de fiberpakkingen en de olie, waaronder alle koppelingen gedompeld waren [1]), is het ons gelukt den open manometer zelfs bij 100 atm. volkomen vrij van lekken te verkrijgen, terwijl bovendien de kamertemperatuur zoo goed constant gehouden werd (stoomverwarming, verbeterde verlichting met metaaldraadlampen, die zeer weinig warmte geven enz.) dat er zelfs bij de zeer langdurige aflezingen bij de hoogere drukkingen van strooming nagenoeg niets te bespeuren viel.

De correcties voor de capillaire depressie zijn niet aangebracht. Eene discussie leerde, dat de algebraïsche som van deze correcties geen invloed op de beoogde nauwkeurigheid zou hebben, vooral wanneer door kloppen tegen de buizen voor mooie bolle menisci gezorgd werd. [2]) Het aanbrengen zou trouwens groote bezwaren met zich gebracht hebben, aangezien bij de toegepaste verlichtingswijze de hoogten der menisci door middel van de theodolithen, waarmede de menisci afgelezen worden, niet te bepalen waren. Aangaande de verdere correcties valt niets bijzonders op te merken.

De berekening van de aanwijzingen van de manometers M_{60} en M_{120} geven evenmin aanleiding tot opmerkingen. Wat de belasting van de drukbalans betreft, moet men in het oog houden dat deze bestaat uit het totale gewicht van zuiger en opgelegde gewichten, vermeerderd met den atmosferischen druk.

De atmosfeer te Leiden is gelijk gesteld aan 75.9488 cm. kwik terwijl verder voor 1 atm. is gesteld 1.0336 K.G.

§ 5. *Metingen en uitkomsten.* Zooals in § 2 werd uiteen gezet bestonden de metingen: 1°. in eene vergelijking van M_{60} en M_{120}

[1]) De bedoelde oliebakken zijn op de min of meer schematisch behandelde figuur niet aangegeven. Voor sommige der vermelde verbeteringen zie men H. KAMERLINGH ONNES, Zittingsverslag Mei 1905, Comm. N°. 94*b*.

[2]) Ook hier bewijzen de uitkomsten, dat deze redeneering juist is.

met den open manometer; 2°. in eene vergelijking van de druk balans met M_{60} en M_{120}.

Wij zullen nu eerst bespreken *de metingen van* 20 *tot* 60 *atm. uitgevoerd met behulp van* M_{60}.

Voordat wij er toe overgingen M_{60} met de drukbalans te vergelijken, hebben wij er ons door eene vergelijking van M_{60} met den open manometer (welke vergelijking in de vorige mededeeling meer uitvoerig is beschreven) van overtuigd, dat de aanwijzingen van den gesloten manometer het vertrouwen, waarin zij zich in de laatste jaren altijd hadden verheugd, werkelijk nog verdienden. Gelijk in die mededeeling wordt vermeld gaf deze vergelijking tot uitkomst, dat de gesloten manometer, sinds de laatste vergelijking [1]) eenige jaren geleden, in het geheel niet veranderd was.

De vergelijking van M_{60} met de drukbalans geschiedde nu aldus. Er werd ingesteld op een bepaalden druk, de drukbalans werd dan aan het draaien gebracht, en er werd zoolang gewacht totdat de kwikkolom in M_{60} niet meer van stand veranderde. De drukoverbrenging geschiedde van lucht op olie, en aangezien de drukstooten bij het in draaiïng brengen of houden van de drukbalans zich slechts zeer traag naar M_{60} voortplanten, gelukte het ons aan de drukbalans te draaien, zonder dat er eenige wijziging in den stand van den kwikkolom bespeurd kon worden. Bleef de kwikkolom nu gernimen tijd constant, dan werd eene aflezing gedaan.

Tabel I geeft de uitkomsten van 2 reeksen metingen. Bij de metingen op 22 Juni was de drukbalans wederom zorgvuldig gecentreerd, aangezien wij meenden, dat de centreering te wenschen had overgelaten.

De in deze tabel met * gemerkte waarnemingen zijn berekend met behulp van de isotherme van Schalkwijk en bij deze waarnemingen heeft de gesloten manometer dus niet enkel als indicator dienst gedaan. De overeenstemming tusschen beide soorten van waarnemingen bleek echter zoo voortreffelijk te zijn, dat men het direct vaststellen van den druk met den open manometer voor de met * gemerkte punten achterwege mocht laten.

Wij gaan nu over tot de *metingen van* 60 *tot* 100 *atm., uitgevoerd met behulp van* M_{120}.

Bij deze konden wij niet zooals bij M_{60} over de verificatie der instellingen door middel van de isotherme en de calibratie beschikken daar de ijking van eenige jaren geleden [2]) de gewenschte nauwkeurigheid niet ten volle scheen te hebben opgeleverd, reden waarom zij tegelijk met deze bepalingen herhaald en uitgebreid en door eene

[1]) Dit Zittingsversl. Comm. N°. 146*b*, § 3, slot.

[2]) Dit Zittingsversl. Comm. N°. 146*a*.

TABEL I. Vergelijking drukbalans met M_{60}.

Datum	N°.	Belasting drukbalans in K.G.	M_{60} in KG. per cm².	Functioneele doorsnede in cm².
6 Febr. 1915	I	22.676	22.755	1.0035
	IX*	26.676	26.770	35
	II*	32.436	32.546	34
	VIII*	37.026	37.147	33
	III	42.786	42.921	32
	VII*	47.076	47.214	29
	IV*	51.156	51.295	27
	VI*	56.736	56.874	24
	V	62.326	62.471	23
22 Juni 1915	VIII*	26.036	26.125	1.0034
	I*	31.036	31.122	28
	VII*	36.036	36.128	26
	II	41.036	41.150	28
	VI*	46.036	46.134	21
	III*	51.036	51.156	24
	V*	56.036	56.148	20
	IV	61.036	61.148	18

nieuwe ijking[1]) vervangen werd. Wij hebben in dit gebied de vergelijking dan ook bij een grooter aantal punten verricht. De daarbij gebruikte instellingen konden na de voltooïng van het in de vorige mededeeling beschreven onderzoek elk op zichzelf geverifieerd worden door vergelijking met de uit de gezamenlijke punten afgeleide isotherme. Ware de manometer met een ander gas of met een willekeurig gasmengsel gevuld geweest, zijn dienst als intermediair tusschen drukbalans en manometer had hij daarom evengoed kunnen vervullen.

In tabel II deelen wij de uitkomsten mede van de vergelijking van de drukbalans met M_{100}, loopende over een gebied van 60 tot 100 atm. De metingen op 27 en 29 Maart en 24 Juni zijn verricht

[1]) Dit Zittingsversl. Comm. N°. 146*b*.

met de drukoverbrenging gas-vloeistof (evenals de metingen met M_{60}), die op 23 en 24 April en 18 en 19 Juni daarentegen met behulp

TABEL II. Vergelijking drukbalans met M_{120}.

Datum	N°.	Belasting drukbalans in KG.	M_{120} in KG. per cm².	Functioneele doorsnede in cm².
27 Maart 1915	I	68.025	68.168	1.0021
	II	72.075	72.235	22
	III	76.025	76.172	19
	IV	80.675	80.890	27
	V	84.525	84.754	27
	VI	88.575	88.820	28
	VII	92.075	92.316	26
	VIII	96.575	96.815	25
	IX	100.525	100.840	31
	X	104.525	104.909	37
29 Maart 1915	X	68.230	68.359	1.0019
	IX	72.130	72.266	19
	VIII	76.130	76.278	19
	VII	80.630	80.806	22
	VI	84.080	84.359	33
	V	88.580	88.775	22
	IV	92.080	92.322	26
	III	96.480	96.724	25
	II	100.380	100.697	32
	I	104.380	104.716	32
24 Juni 1915	II	76.029	76.216	1.0025
	VII	81.029	81.245	27
	III	86.029	86.263	27
	VIII	91.029	91.300	30
	IV	96.029	96.327	31
	IX	101.029	101.391	36

TABEL II vervolg. Vergelijking drukbalans met M_{120}.

Datum	N°.	Belasting drukbalans in KG.	M_{120} in KG. per cm².	Functioneele doorsnede in cm².
23 April 1915	I	68.041	68.215	1.0026
	II	72.041	72.253	29
	III	76.041	76.258	29
	IV	80.041	80.280	30
	V	84.041	84.309	32
	VI	88.041	88.304	30
	VII	92.041	92.335	32
	VIII	96.041	96.379	35
	IX	100.041	100.424	38
	X	104.041	104.447	39
24 April 1915	X	68.037	68.211	1.0026
	IX	72.037	72.227	26
	VIII	76.037	76.266	30
	VII	80.037	80.296	32
	VI	84.037	84.309	32
	V	88.037	88.315	32
	IV	92.037	92.350	34
	III	96.037	96.365	34
	II	100.037	100.432	39
	I	104.037	104.460	41
18 Juni 1915	III	71.040	71.225	1.0026
	IV	81.040	81.303	32
	V	91.040	91.335	32
	VI	101.040	101.430	39
18 Juni 1915	X	71.040	71.221	1.0025
	IX	81.040	81.296	32
	VIII	91.040	92.341	33
	VII	101.040	101.400	36
19 Juni 1915	III	71.040	71.219	1.0025
	IV	81.040	81.287	30
	V	91.040	91.326	31
	VI	101.040	101.415	37

van het later aangebrachte vloeistofsysteem kwik-glycerine-olie, zooals dit in een der vorige paragraphen beschreven is.

§ 6. *Discussie.* Uit de uitkomsten van alle metingen, zooals die zijn samengevat in bovenstaande tabellen, blijkt het volgende:

1. De functioneele doorsnede is niet onafhankelijk van den druk, doch bij het klimmen van den druk boven 20 atm. neemt zij af om door een minimum bij ongeveer 70 atm. te gaan en dan weder en wel sterker aan te groeien zoover de vergelijking werd uitgestrekt. De grootste afwijking bedraagt 0.0020.

2. Bij herhaalde bepalingen werd voor de functioneele doorsnede niet steeds dezelfde waarde gevonden, de grootste afwijking bedraagt hier ongeveer 0.0005.

3. De functioneele doorsnede verschilt van de geometrische doorsnede zooals die door Schäffer en Budenberg wordt opgegeven (1 cm².) en wel ongeveer 0.0030.

4. De gevoeligheid van de drukbalans, $\frac{1}{10000}$, overtreft dus verre hare nauwkeurigheid. Om deze tot de waarde der gevoeligheid op te voeren zal de theorie van het instrument moeten worden ontwikkeld en een middel dienen gevonden te worden om standvastige aanwijzingen binnen den grens der gevoeligheid te verkrijgen. Waarschijnlijk zal een drukbalans, om deze nauwkeurigheid te bereiken, wel altijd onmiddellijk of middellijk met een open manometer moeten worden vergeleken.

5. Van de drukkingen, gemeten met een niet onderzochte drukbalans van Schäffer en Budenberg kan men, aangenomen, dat de zuiger geen grootere afmetingsfout dan 0.1 $^0/_{00}$ heeft, voorloopig op niet meer dan op $^1/_{400}$ zeker zijn.

Ten slotte betuigen wij onzen hartelijken dank aan Prof. Kamerlingh Onnes en aan Prof. Kohnstamm voor hunne voortdurende belangstelling in ons werk.

Natuurkunde. — De Heer KAMERLINGH ONNES biedt aan Mededeeling N°. 147*b*. uit het Natuurkundig Laboratorium te Leiden, H. KAMERLINGH ONNES en SOPHUS WEBER: „*Verdere proeven met vloeibaar helium. O. Over het meten van zeer lage temperaturen. XXV. Over de bepaling van de temperaturen, die met vloeibaar helium verkregen worden, in 't bijzonder in verband met metingen van de dampspanning van helium.*"

§ 1. *Inleiding.* In het volgende geven wij op grond van meer nauwkeurige temperatuurmetingen eenige nieuwe bepalingen van dampspanningen van helium benevens eene bijdrage tot de kennis van de correctie voor den thermischen moleculairen druk, die bij thermometers van constant volume voor lage temperaturen met gas onder geringen druk moet worden aangebracht, wanneer men den manometer op de gewone temperatuur houdt [1]).

Deze correctie werd in Med. N°. 124*b* (Dec. 1911) ter sprake gebracht, eene schatting ervan, die geschiedde om een oordeel over de waarde der temperatuurbepalingen te verkrijgen, leerde, dat de invloed alleen bij de meting van de laagste temperaturen buiten de toen opgegeven grens van nauwkeurigheid: 0,1 graad, zou gaan.

De thans met behulp van een voor nauwkeuriger metingen ingerichten helium-thermometer met kwikmanometer verrichte bepalingen van het kookpunt van helium hebben ons in staat gesteld de nauwkeurigheid van de temperatuurbepaling bij de vroegere seriën der proeven met vloeibaar helium, bij welke dit punt eveneens bepaald is, te toetsen. Daarbij blijkt het verschil der vorige uitkomsten met de thans verkregene door de correctie voor den thermischen moleculairen druk verklaard te kunnen worden. Deze correctie blijft beneden de toen als grens van nauwkeurigheid opgegeven waarde. Wat de correctie bij de laagste gemeten temperatuur betreft, deze blijkt eveneens ongeveer de geschatte grootte te hebben. De vroegere metingen worden dus in hun geheel bevestigd.

Wij hebben thans voor het eerst metingen verricht met een heliumthermometer, waarbij als manometer een stookdraad-manometer volgens KNUDSEN dient. (Verg. § 7 Suppl. Comm. N°. 34). Met dezen thermometer zullen wij ook tot nog lagere temperaturen als tot nog toe kunnen gaan. De correctie van den thermischen moleculairen druk werd daarbij nu reeds van overwegend belang. Het gelukte ons, al was het dan ook met behulp van eene onderstelling omtrent

[1]) Vergelijk voor een ander plan het slot van § 7 Comm. Suppl. N°. 34 (Sept. 1913) in welke § ook het in deze Mededeeling vervatte onderzoek reeds is aangekondigd.

de in rekening te brengen weglengte, die tot eene half empirische betrekking voert, eene formule voor deze correctie te berekenen.

De nieuwe, aan het helium eigene constante in deze formule kon zoo gekozen worden, dat voor al onze metingen met den thermometer niet stookdraadmanometer bevredigende overeenstemming met den thermometer met kwikmanometer verkregen werd.

§ 2. *Overzicht der moeilijkheden bij het bepalen der laagste temperaturen.* Alle temperatuurmetingen in het heliumgebied zullen wij ten slotte tot aflezingen op een helium-thermometer hebben terug te brengen, waarbij men zich voorstelt, dat het helium de wetten voor den toestand van Avogadro volgt. Vandaar het belang om te weten hoe men met een helium-thermometer ook bij zeer lage drukkingen tot nauwkeurige bepalingen kan komen. Om die temperaturen te meten bij welke de dampspanning van het helium nog slechts zeer gering wordt, kunnen zelfs geen andere helium-thermometers dan die met zeer lage drukking worden gebruikt, immers de drukking in den thermometer moet in allen gevalle blijven beneden de dampspanning, die bij de te meten temperatuur behoort.

Verschillende omstandigheden maken het dus moeilijk de nauwkeurigheid zoover op te voeren als zou veroorloofd worden door de groote mate van standvastigheid van de temperatuur van het heliumbad, die men bij niet al te langen duur van de proef bereiken kan.

Men zal moeten zorg dragen:

1°. dat het schadelijk volume of beter gezegd het gedeelte van het schadelijk volume voor hetwelk de temperatuur onzeker is, zoo klein mogelijk wordt gemaakt;

2°. dat het instellen van het evenwicht met voldoende snelheid geschiedt om te voorkomen dat verandering van de temperatuur van het heliumbad eene rol kan spelen;

3°. dat de afwijkingen van de toestandsvergelijking voor het thermometergas van die voor den toestand van Avogadro, niet te veel in aanmerking komt;

4°. dat de correctie voor den thermischen moleculairen druk niet te groot wordt en niet valt in een toestandsgebied waarvoor de correctie minder goed bekend is.

Zooals men ziet kan niet tegelijkertijd aan al deze eischen voldaan worden. Een minimum van 1 wordt bereikt als men voor 2 tot een maximum gaat, en evenzoo behoort bij een minimum voor 3 een maximum voor 4.

Al wat wij doen kunnen is dus de constructie van den thermo-

meter zoo te kiezen, dat bij de beoogde metingen een optimum ten opzichte van het voldoen aan de met elkander strijdende eischen bereikt wordt.

Eene berekening van de orde van grootheid van elk der in aanmerking komende storingen, onzekerheden of correcties zal ons daartoe in 't algemeen voldoende in staat stellen.

Het is duidelijk, dat wij onze aandacht in 't bijzonder aan de capillair hebben te schenken, die het reservoir (op lage temperatuur) met den manometer (op gewone temperatuur) verbindt.

Wat 1°. betreft wordt de onzekerheid omtrent de verdeeling van de temperatuur langs de capillair in 't bijzonder van invloed in het benedenste (koudste) deel van de capillair waar de dichtheid van het gas het grootste is; hoe nauwer dit deel in verhouding is, des te kleiner zal de onzekerheid zijn.

Het zal natuurlijk steeds aanbeveling verdienen om de berekening van de correctie voor het deel van het schadelijk volume, dat op rekening van de capillair komt, te ontgaan door een hulpcapillair volgens CHAPPUIS naast de thermometercapillair aan te brengen [1]). In ons geval hebben wij dit wegens gebrek aan plaats in den cryostaat niet kunnen doen. Van des te meer belang was het dus om het benedenste deel van de capillair zoo nauw mogelijk te nemen, waaruit met het oog op 2°. volgt, dat de capillair naar boven wijder moet worden.

Bij de laagste temperaturen wordt de vraag of het helium de gaswetten volgt van belang. Eenerzijds komt de term $\frac{B}{v}$ in de toestandsvergelijking, $pv = A + \frac{B}{v}$ in aanmerking, waarin B voor gereduceerde temperaturen van 0,2 bv. vrij groote waarde aanneemt, zoodat de voor B aan te brengen correctie belangrijken invloed kan verkrijgen. Zoolang de toestandsvergelijking van het helium niet beter bekend is dan thans en de berekening ervan uit de gemiddelde toestandsvergelijking volgens de wet der overeenstemmende toestanden moet geschieden, heerscht omtrent deze correctie groote onzekerheid. Anderzijds is het de vraag of A nog wel recht evenredig aan T mag worden gesteld en of niet veeleer een absolute nulpunts-restdruk volgens de quantentheorie in rekening moet worden gebracht.

Men zou in beide opzichten de moeilijkheid voldoende kunnen ontgaan als men den vriespuntsdruk van den thermometer maar

[1]) Wij houden ons hier alleen bezig met den thermometer van constant volume. Over het partij trekken van thermometers bij constanten druk zal een volgende Mededeeling handelen.

klein genoeg kon nemen, maar dan begint de thermische moleculaire druk, wij vestigden er reeds boven de aandacht op, moeilijkheden op te leveren, die ten slotte al de overige overtreffen. Deze druk hangt n.l. af van de verhouding $\frac{2R}{\lambda}$, waar R de straal van de capillair en λ de gemiddelde weglengte is.

Terwijl wij nu het drukevenwicht tusschen reservoir en manometer, als de temperaturen van beide gegeven zijn, kennen voor de extreme gevallen $\frac{2R}{\lambda} = \frac{1}{\infty}$ en $\frac{2R}{\lambda} = \infty$ is dit voor tusschengelegen waarden van het quotient niet het geval. Bij de gewone gasthermometers met ongeveer aan den normalen druk gelijken vriespuntsdruk kan men, daar aan de voorwaarde $\frac{2R}{\lambda} = \infty$ vrijwel wordt voldaan, de drukkingen p_1 boven en p_2 beneden aan de capillair, waar respectievelijk de temperaturen T_1 (de gewone) en T_2 (de te meten temperatuur) heerschen, aan elkaar gelijk stellen. Maar dit is, zooals wij zullen zien, volstrekt niet meer geoorloofd, wanneer men de temperaturen, bij welke de dampdrukking van het helium slechts een paar millimeters bedraagt, wil meten. Bij thermometers, die voor dit doel geschikt zijn, krijgt men, zooals bij de in deze mededeeling behandelde metingen duidelijk wordt, met belangrijke correcties te doen en ligt het zelfs voor de hand (verg. Comm. Suppl. N°. 37 § 7) te vragen of het niet beter is bij de temperatuurmeting uit te gaan van de evenwichtsvoorwaarde voor het geval $\frac{2R}{\lambda} = \infty$ nl. $\frac{\sqrt{T_1}}{\sqrt{T_2}} = \frac{p_1}{p_2}$. —

§ 3. *Beschrijving van de beide thermometers.*

De thermometer met kwikmanometer (zie fig. 1) was de in Med. N°. 124*b* beschreven verbeterde vorm van dien in Med. N°. 119. Het reservoir Th_1 had een ongeveer drie maal grooteren inhoud, 23.95 cM³., en de capillair bestond uit drie stukken, het eerste van beneden af C_a—C_b 19.43 cM. van 0.0362 cM. radius, het tweede C_b—C_c 980 cM. van 0.0783 cM., het derde C_c—C_d 22.59 cM. van 0.0947 cM. Boven aan de glazen capillair was een koperen capillair van 1.2 mM. diameter gesoldeerd, die verbonden werd aan den vroeger, Med. N°. 119 Pl. I en laatstelijk in Med. N°. 124*b*, Pl. I fig. 3 beschreven voor thermometrische bepalingen bestemden kwikmanometer. Deze laatste had sinds de verbetering in Med. N°. 124*b* nog slechts eene onbeduidende verandering ondergaan; behalve de glazen kraan in de naar de koperen capillair gaande glazen capillar

is nog een kraan zijdelings aangebracht, die dient om den thermometer met de kwikluchtpomp te kunnen verbinden.

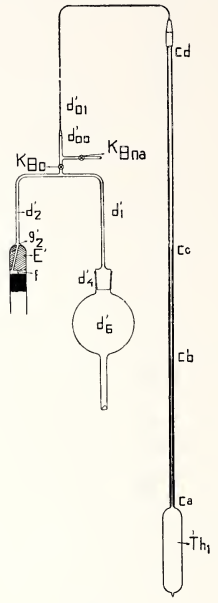


Fig. 1.

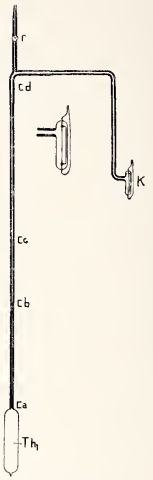


Fig. 2.

Het gedeelte van het schadelijk volume van den thermometer dat zich bij de metingen op kamertemperatuur bevond had een volume van 4.87 cm³.

De tweede thermometer (zie fig. 2) was voorzien van een zeer kleinen stookdraadmanometer [1]) *k* bestemd om kleine drukkingen met voldoende nauwkeurigheid te meten. Het reservoir van den thermometer had evenals dat van den eersten thermometer 23.95 cm³. inhoud en de capillair was geheel op dezelfde wijze als bij dezen gebouwd. Het deel van het schadelijk volume, dat bij dezen thermometer onder de metingen niet op lage temperatuur kwam was 2.67 cm³.; de stookdraadthermometer stond in ijs. Tevoren was de stookdraadmanometer met behulp van een stel pipetten met zuiver helium nauwkeurig gecalibreerd. Gaarne betuigen wij onzen dank aan den Heer P. G. Cath voor zijn hulp hierbij.

§ 4. *Uitkomsten.* De beide thermometers stonden naast elkaar

[1]) H. Kamerlingh Onnes en Sophus Weber, Comm. N°. 137*b*.

in den heliumcryostaat, waarin krachtig met behulp van een pomproerder geroerd werd. De reservoirs waren omhuld met messingbuizen om ze tegen straling door het vloeibaar helium heen te beschutten. De dampspanning van het helium werd gecorrigeerd voor het aërodynamisch drukverschil tusschen den heliumvloeistofspiegel en den dampspanningsmanometer.

Er werden twee reeksen van waarnemingen verricht. De Heer CHAPPUIS deed ons de eer aan de eerste deel te nemen. Bij deze reeks was de vriespuntsdruk van den heliumthermometer met kwikmanometer 25.738 cm. kwik, die van den heliumthermometer met stookdraadmanometer 5.240 cm. Bij de tweede reeks waren deze drukkingen respectievelijk 25.358 cm. en 1.2059 cm. kwik. De metingen van de dampspanning werden op dezelfde wijze als vroeger (Med. n°. 119 en 124*b*) verricht. Gevonden werd:

Dampspanningen en thermometeraanwijzingen bij helium. Serie I.

Dampspanning heliumbad in mm.	Thermometer met kwikmanometer $p_{0°\,C.} = 25.738$ cM			Thermometer met stookdraadmanometer $p_{0°\,C.} = 5.250$ cM.		
	Berekende T	Aantal waarn.	Onderl. afwijk. d. waarn.	Berekende T	Aantal waarn.	Onderl. afwijk. d. waarn.
756.6	4°.205 K.	3	0.5%	4°.468 K.	2	0.2%
564.5				3.903	2	0.2
359.5	3.535	3	0.25	3.550	2	0.2
4.4	1.478	2	2.5	1.774	2	0.2

Dampspanningen en thermometeraanwijzingen bij helium. Serie II.

Dampspanning heliumbad in mm.	Thermometer met kwikmanometer $p_{0°\,C.} = 25.738$ cM.			Thermometer met stookdraadmanometer $p_{0°\,C.} = 1.2509$ cM.		
	Berekende T	Aantal waarn.	Onderl. afwijk. d. waarn.	Berekende T	Aantal waarn.	Onderl. afwijk. d. waarn.
757.5	4°.215 K.	2	0.1%			
757.4				5°.472 K.	2	0.1%
4.15	1.509	2	1.0	2.558	2	0.1
756.5	4.219	2	0.1			
756.4				5.470	2	0.1

In de eerste kolom is gegeven de dampspanning van het helium bij de gemeten temperatuur, in de tweede de temperatuur berekend met behulp van de gaswetten (dus ook met $B = 0$). In 't oog valt het groote verschil tusschen de temperaturen, die op deze wijze gevonden worden voor den thermometer met kwikmanometer en den thermometer met stookdraadmanometer, in 't bijzonder bij de laatste serie van metingen, waarbij de vriespuntsdruk van den thermometer zeer laag was. De invloed van den thermischen moleculairen druk maakt dat men 5,5 in plaats van 4.2 vindt.

§ 5. *De correctie voor den thermischen moleculairen druk.* KNUDSEN heeft uitdrukkingen voor den moleculairen thermischen druk ontwikkeld, die gelden voor de gevallen dat $0 \leqq \frac{2R}{\lambda} \leqq 1$ of $10 \leqq \frac{2R}{\lambda} \leqq \infty$. Natuurlijk zijn de beide grenzen 1 en 10 vrij willekeurig gekozen, maar wij kunnen aannemen, dat met in achtneming van deze grenzen de onzekerheid van de met deze formules berekende waarden, wanneer de constanten, die er in voorkomen, bekend zijn, gemiddeld kleiner dan 1% is. Voor het tusschengelegen gebied $1 \leqq \frac{2R}{\lambda} \leqq 10$ gelden de formules van KNUDSEN niet.

De voorwaarde voor het drukevenwicht in een buis waarin een verval van temperatuur is, wordt in de schrijfwijze van KNUDSEN

$$2\pi R\,(M + B) + \pi R^2 \frac{dp}{dl} = 0,$$

hier is $\frac{dp}{dl}$ het drukverval, R de straal, M de tangentieele kracht per cm². door het gas op den wand uitgeoefend ten gevolge van het temperatuurverval, en B de tangentieele kracht welke het gas ten gevolge van het terugstroomen in het hart van de buis op den vasten wand uitoefent. M en B worden dus volgens KNUDSEN [1]) bepaald door

$$M = -k_1 \frac{3\pi}{128} Nm\,\Omega\lambda \frac{d\Omega}{dl} = -k_1 \frac{3\pi\eta}{128.0{,}30967} \frac{d\Omega}{dl}$$

en

$$B = \frac{3}{32} k_2\,\Omega \frac{ap}{R^2} \frac{dp}{dl} \quad \text{waar} \quad a = \frac{\pi}{8} \varrho_1 \frac{R^4}{\eta},$$

N het aantal moleculen per cm³, m de massa van een molekuul,

[1]) M. KNUDSEN, Ann. d. Phys. Bd. 33, p. 1435, 1910. Bd. 31, p. 633, 1910 en Bd. 31, p. 205, 1910 en SOPHUS WEBER, Leiden, Comm. N°. 137c.

η de wrijvingscoëfficient en λ de gemiddelde vrije weglengte is.

Is de λ niet klein ten opzichte van R dan mogen wij niet, gelijk bij de afleiding geschied is, aannemen dat een molecuul bij de botsing met een ander de snelheid heeft, die overeenkomt met de temperatuur op eene plaats λ verder gelegen; men moet dan ook letten op de botsingen tegen den wand. De wegen die de moleculen sinds de laatste botsing afgelegd hebben vindt men dan als volgt:

In een uit de buis gesneden schijf ter hoogte van de eenheid van lengte bevinden zich $\pi R^2 N$ moleknlen, en komen dus per seconde $\pi R^2 N \frac{\Omega}{\lambda}$ onderlinge botsingen en $2\pi R \frac{1}{4} N\Omega$ botsingen tegen den wand voor; het gezamentlijk aantal botsingen is dus

$$2\pi R \tfrac{1}{4} N\Omega + \pi R^2 N \frac{\Omega}{\lambda} \text{ per seconde,}$$

en elk molecuul botst dus $\left(\frac{1}{2R} + \frac{1}{\lambda}\right)\Omega$ maal terwijl een weg Ω doorloopen wordt. De lengte van den weg zonder botsing doorloopen is dus gemiddeld

$$\lambda_1 = \frac{1}{\frac{1}{\lambda} + \frac{1}{2R}} = \frac{\lambda}{1 + \frac{\lambda}{2R}} \text{ [1]}$$

Dit voert tot de evenwichtsvoorwaarde

$$2\pi R\left(-\frac{3\pi}{128} k_1 Nm\Omega \frac{\lambda}{1+\frac{\lambda}{2R}} \frac{d\Omega}{dl} + \frac{3\pi k_2}{256.0{,}30967} \cdot \frac{R^2}{\lambda} \frac{dp}{dl}\right) + \pi R^2 \frac{dp}{dl} = 0$$

daar $\eta = 0{,}30967\, Nm\, \Omega\lambda$ of

$$\frac{dp}{p} = \frac{3}{4} k_1 \frac{d\Omega}{\Omega} \frac{1}{\left(1+\frac{2R}{\lambda}\right)\left(1+\frac{3\pi k_2}{0{,}30967.256}\frac{2R}{\lambda}\right)} \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

Voor $\frac{2R}{\lambda} = \frac{1}{\infty}$ moet echter $\frac{dp}{p} = \frac{d\Omega}{\Omega}$ of $\frac{p_1}{p_2} = \sqrt{\frac{T_1}{T_2}}$ worden, waaruit volgt dat $k_1 = \frac{4}{3}$ voor $\frac{2R}{\lambda} = \frac{1}{\infty}$.

Voor het geval, dat $\frac{2R}{\lambda} =$ een groot getal is krijgen wij

$$\frac{dp}{p} = \frac{k_1}{k_2} \cdot \frac{8}{\pi} \cdot 0{,}30967 \frac{\lambda^2}{R^2} \frac{dT}{T}$$

---

[1] Van de verandering van den accomodatiecoëfficient voor botsingen aan den wand met de temperatuur wordt wegens hare geringe waarde afgezien.

of met

$$\lambda^2 = \frac{\pi}{8} \frac{1}{0{,}30967^2} \frac{\eta^2}{p^2 \varrho_0} \frac{T}{273}$$

waar ϱ_0 de dichtheid van het gas bij 0° en 1 dyne is, of

$$pdp = \frac{1}{0{,}30967.273^2} \frac{\eta_0^2}{\varrho_0 R^2} \cdot \frac{k_1}{k_2} \left(\frac{1 + \frac{c}{273}}{1 + \frac{c}{T}} \right) T \, dT$$

wanneer wij als KNUDSEN met de (voor temperaturen beneden die van vloeibare lucht wel is waar niet meer bruikbare) formule van SUTHERLAND rekenen en η_0 de wrijvingscoëfficient bij 0° C. is.

KNUDSEN heeft de waarde k_1 en k_2 voor waterstof en zuurstof bepaald en gevonden $\frac{k_1}{k_2} = 2.3$ en $k_2 = 1$.

Gemakkelijk toont men aan dat de formule (1) van de formule van KNUDSEN [1]) alleen verschilt doordat met $\frac{1}{1 + \frac{\lambda}{2R}}$ vermenigvuldigd is, een factor, die voor groote waarde van $\frac{2R}{\lambda}$ geen rol speelt.

Het is dus duidelijk dat de factor k_1 als (1) voor alle waarden van $\frac{2R}{\lambda}$ zal gelden, niet eene constante kan zijn, daar hij voor alle gassen bij $\frac{2R}{\lambda} = \frac{1}{\infty}$ tot $\frac{4}{3}$, en voor groote waarden van $\frac{2R}{\lambda}$ voor O_2 en H_2 tot 2.3 wordt.

Nu moet men echter, wanneer men bij de theoretische afleiding van de verhouding van warmtegeleiding en wrijving tot quantitatief juiste uitkomsten wil geraken, voor de gemiddelde weglengte bij de warmtegeleiding eene iets grootere waarde van de gemiddelde weglengte in rekening brengen dan die, welke uit de wrijving volgt. Dit wil zeggen, dat de snelheid van de moleculen bij eene botsing niet is die, welke volgt uit de temperatuur op een afstand λ, maar op een afstand $\alpha\lambda$, waar α voor éénatomige gassen 2.5 en voor tweeatomige gassen 1.7 is. Voeren wij dit in de uitdrukking voor M in, dan verkrijgen wij nog, gelijk KNUDSEN gevonden heeft, $k_2 = 1$ stellende, voor tweeatomige gassen $k_1 = 1.7$, $\frac{4}{3}$ voor groote waarden van $\frac{2R}{\lambda}$, of, $k_1 = 2.3$. Voor helium moeten wij dan stellen $k_1 = 2{,}5 \cdot \frac{4}{3} = 3.33$.

[1]) M. KNUDSEN. Ann. d. Phys. Bd. 33 p. 1444. 1910.

Voor helium zal k_1 dus veranderen tusschen de grenzen 4/3 en 3.3. Hoe nu k_1 van de gemiddelde weglengte afhangt zal men proefondervindelijk moeten bepalen. Het vraagstuk is analoog met dat betreffende de verhouding tusschen warmtegeleiding en wrijving, wanneer er tevens glijding plaats heeft. Wij hebben, dit in het oog houdende, getracht een eenvoudige onderstelling te maken, die niet met reeds bestaande experimenteele gegevens in strijd komt en het karakter van de afwijkingen tusschen onze thermometers met verschillenden vriespuntsdruk zoo goed mogelijk verklaart. In hoeverre deze onderstelling juist is zal eerst door latere proeven kunnen blijken. Intusschen mag zij misschien als een ruw beeld beschouwd worden van hetgeen bij een opzettelijk onderzoek omtrent de voor de kennis van het mechanisme van warmtegeleiding en wrijving belangrijke vraag gevonden zal worden. Deze onderstelling is dat

$$k_1 = \frac{4}{3} \frac{1 + c_1 c_2 \frac{2R}{\lambda}}{1 + c_1 \frac{2R}{\lambda}} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

Hierin zijn c_1 en c_2 twee coëfficienten, waarvan c_1 voor elk gas een eigen waarde heeft en voor helium 0.550 is, en c_2 voor één- en twee-atomige verschilt. Voor éénatomige wordt dan $c_2 = 2.5$, voor tweeatomige 1.7.

Laat men de onderstelling varen, dat $k_1 = \frac{4}{3} \cdot 2.5$ voor groote waarden van $\frac{2R}{\lambda}$ moet worden, dan beschikt men over een constante meer, nl. ook over c_1 om de formule met onze waarnemingen te doen sluiten. Tot een zeer goede overeenstemming komt men dan, wanneer men $c_1 = 2.865$ kiest en $c_2 = 0.3101$ stelt.[1]) Wij hebben de op deze wijze verkregen correcties in de tabellen van § 6 met ( ) aangegeven.

Keeren wij nu tot onze vergelijking (1) terug, zoo hebben wij voor een éénatomig gas

$$\frac{dp}{p} = {}^1/_2 \left(\frac{1 + c_1 c_2 \frac{2R}{\lambda}}{1 + c_1 \frac{2R}{\lambda}} \right) \frac{1}{\left(1 + \frac{2R}{\lambda}\right)\left(1 + c_3 \frac{2R}{\lambda}\right)} \frac{dT}{T}$$

waar voor helium $c_3 = 0.1190$ is [2]).

[1]) Opmerking verdient, dat deze c_1 tot de meer theoretische staat in de verhouding van den exponent van T in de wrijvingswet voor helium.

[2]) Uit deze uitdrukking volgt, dat er een maximum in $\frac{dp}{dT}$ voorkomt (S. WEBER

Wij hebben nu T in functie van p en λ uit te drukken.

Daar $\eta = \eta_0 \left(\frac{T}{273.1}\right)^{0.647}$ tot het kookpunt van waterstof geldt (zie Med. N°. 134*b* Mrt. 1913) en de thermometer-correcties bijna geheel te wijten zijn aan het deel van de capillair, dat zich op hoogere temperatuur dan 20° K. bevindt, passen wij onze formule op het geheele temperatuurgebied toe in den vorm $\eta = \eta_0 \left(\frac{T}{273.1}\right)^{1/2+n}$.

Dan wordt volgens de boven gegeven uitdrukking van λ

$$dlgp = (1 + n)\, dlgT - dlg\lambda.$$

Of ook

$$dlgp = (1 + n)\, dlgT + dlgy$$

als

$$y = \frac{2R}{\lambda}.$$

Met y als veranderlijke kan men dus schrijven

$$\int \frac{dp}{p} = -\frac{3}{8} \int \frac{k_1\, dy}{y\,[(1+y)\,(1+c_3 y)\,(1+n) - {}^3/_8\, k_1]}.$$

De geheele correctie bestaat in ons geval uit de som van de drie correcties voor de verschillende stukken van de capillair met verschillende R.

Elk van de stukken, waarvoor de integraal trouwens bij inachtneming van de verandering van k_1 met y zoodra de grenzen bekend zijn door mechanische quadratuur gemakkelijk te berekenen is, kan men gemakshalve weder in zulke stukken verdeelen, dat bij de integratie voor k_1 een middelwaarde mag worden aangenomen. De grenzen worden telkens door de bij de temperatuur en de dichtheid hoorende waarden van de wrijving van het helium alsmede door de waarde van den straal aan de einden der gekozen stukken bepaald [1]). Daar de dichtheid behalve van T ook van p afhangt en deze langs de buis verandert, hangen de grenzen, die voor deze einden gelden van de plaatselijke waarden van p zelf af, van welke alleen die aan het boveneinde van de capillair nauwkeurig bekend is, terwijl

---

Comm N°. 137*c* Sept. 1913). Bij inrichting van metingen dient er voor gezorgd te worden, dat op de plaats waar dit voorkomt de temperatuurverdeeling zoo juist mogelijk bekend is.

De bepaling van het maximum kan van belang zijn voor het onderzoek van de afhankelijkheid van K_1 van $\frac{2R}{\lambda}$.

[1]) Mocht bij lagere temperaturen voor het helium eene verandering van n, als bij andere gassen, gevonden worden, zoo kan na eene verdeeling in stukken dezelfde formule met een eigen n voor elk stuk worden toegepast.

aan het beneden einde weliswaar de dichtheid bij benadering bekend is, maar p en de te meten T beide niet. Het is derhalve noodig met opvolgende benadering te werk te gaan en van bovenaf beginnende de drukvermindering te berekenen in de onderstelling, dat p constant = de bovenste waarde in het stuk is, vervolgens met de gevonden drukverdeeling bij de bekende temperatuurverdeeling de berekening te verbeteren, enz.

De onzekerheid van de temperatuurverdeeling langs de capillair vormt natuurlijk een bron van onzekerheid, gewoonlijk zijn echter de uit deze onzekerheid voortvloeiende fouten niet van belang, te meer daar in den regel naarmate de onzekerheid voor een bepaald deel toeneemt ook de bijdrage, die het tot de geheele correctie voor den moleculairen druk levert kleiner wordt. Voor het deel eindelijk, waarmede men komt in het gebied van de temperaturen, die eerst met den thermometer zelf bepaald moeten worden, kan de bijdrage tot de correctie geheel verwaarloosd worden. De belangrijkste bijdrage tot de correctie wordt door het bovenste deel van de capillair geleverd.

§ 5. *Gecorrigeerde temperaturen.* Brengen wij de correcties op grond van de berekende verdeeling van druk langs de capillair aan, zoo vinden wij de volgende uitkomsten:

TABEL II. Temperatuurmetingen in het heliumgebied met den heliumstookdraadthermometer.

Dampspanning van het bad	Serie I. $p_{0^\circ C.} = 5,240$ cm.		Serie II. $p_{0^\circ C.} = 1,2059$ cm.	
	T niet gecorr.	T gecorrigeerd	T niet gecorr.	T gecorrigeerd
756.6 mm.	4°.468 K.	4°.260 K. (4°.230)		
757.4			5°.472 K.	4°.245 K. (4°.207)
564.5	4.155	3.937 (3.912)		
363.3	3.800	3.587 (3.568)		
4.4	1.497	1.495 (1.490)		
4.16			2.558	1.445 (1.461)
757.4			5.472	4.245 (4.207)

De waarden tusschen ( ) hebben betrekking op het meer empirische alleen met het oog op onze waarneming ingevoerde paar waarden

voor de constanten c_1 en c_2 waarbij op de theoretische grenswaarde niet gelet is.

Berekenen wij nu de correctie van den heliumthermometer met kwikmanometer met de in deze seriën op de proef gestelde formules, zoo vinden wij:

TABEL III.

Dampspanningen van helium gemeten met den heliumthermometer met kwikmanometer en gecorrigeerd voor thermischen moleculairen druk.

Dampspanning van helium in mm.	Nauwkeurige serie 1915.		Serie 1911.	
	T niet gecorr.	T gecorrigeerd	T niet gecorr.	T gecorrigeerd
760			4°.29 K.	4°.22 K. (4.21)
757.5	4°.215 K.	4°.204 K. (4.205)		
565			3.97	3.90 (3.89)
359.5	3.535	3.519 (3.516)		
197			3.26	3.18 (3.17)
51			2.34	2.25 (2.24)
4.15	1.509	1.480 (1.475)		
3			1.47	1.36 (1.35)

Op dezelfde wijze wordt gevonden voor de dampspanning boven het kookpunt (Comm. N°. 124*b*, pg. 16):

TABEL IV.

Dampspanningen gemeten met heliumthermometer met kwikmanometer gecorrigeerd voor thermischen moleculairen druk (boven het kookpunt).

p	T niet gecorr.	T gecorrigeerd
767 mm.	4°.28 K.	4°.22 K. (4.21)
1329	4.97	4.91 (4.90)
1520	5.10	5.05 (5.04)
1569	5.15	5.10 (5.09)
1668	5.22	5.15 (5.16)
1718	5.25	5.20 (5.19)

krit.

De verandering, die aan de in vroegere Mededeelingen opgegeven temperatuurwaarden behoeft te worden aangebracht, is slechts zeer klein. Zoowel kookpunt als kritische temperatuur gaan iets naar beneden, maar de verandering blijft binnen de grenzen van de vroeger opgegeven nauwkeurigheid. De gevolgtrekkingen vroeger uit de temperatuurmetingen gemaakt blijven dus van kracht, in 't bijzonder ook de sterke veranderlijkheid van de grootheid f van VAN DER WAALS tot welke besloten werd.

Bij de thans gekozen drukkingen in den heliumthermometer met kwikmanometer treedt de correctie voor B op den achtergrond.

Bij het kookpunt van helium valt zij dan door hare geringe waarde geheel weg. Volgens Comm. N°. 119*b* § 5 is in $pv = RT + \frac{B}{v} B_{4°.21\ K} = -0.000047$ en wordt dus bij $p_{0°\ C.} = 25.5$ cM. bij 4°.21 K. $\frac{T_{\text{gecorr. voor } B}}{T} = 1 + 0.000128$.

Bij lagere temperatuur wordt gelijk in § 1 opgemerkt, B wel is waar veel grooter. De extrapolatie volgens de gemiddelde toestandsvergelijking, die echter zeker weinig geoorloofd is, zou geven $B_{1.5°\ K.} = 56.1\ B_{4.°21\ K.}$ Ook in deze onderstelling zou toch nog slechts een fout van 2% of 0,03 graad door het verwaarloozen van B te wachten zijn. De afwijking is geringer dan de onzekerheid omtrent de correctie van den thermischen moleculairen druk.

Zoodra de vriespuntsdruk in den thermometer met stookdraadmanometer zoo laag wordt als zij door ons bij Serie II gekozen was wordt de onzekerheid omtrent laatstgenoemde correctie overheerschend. Het blijkt dan ook wel, dat een zeer nauwkeurige kennis van den thermischen moleculairen druk noodig zal zijn om waarden van B uit de vergelijking van thermometers met verschillenden begindruk af te leiden. Ditzelfde geldt van eventueele correcties voor afwijkingen volgens de quantentheorie.

§ 7. *Benaderde formule van de dampspanning van helium.*

Het gelukte niet de waarnemingen met behulp van de als interpolatieformule opgevatte formule van NERNST voor te stellen.

Eene BOSE-RANKINE formule[2])

$$lg\ p_{\text{cm.Hg}} = A + B\frac{1}{T} + C\frac{1}{T^2} + D\frac{1}{T^3}$$

gaf met

$A = +3.7290$, $B = -7.9780$, $C = -0{,}13628$, $D = +4.3634$

[1]) W. H. KEESOM, Suppl. N°. 30, p. 12.

[2]) C. A. CROMMELIN, Comm. N°. 138*c*.

TABEL V. Dampspanningen van helium.

T	$p_{obs.}$	p_{calc}
1.475° K.	0.415 cm.	0.419 cm.
3.516	35.95	35 50
4.202	75.75	76.38
4.9	132.9	136.5
5.16	166.8	162.1

De waarnemingen stemmen ook met deze formule met vier constanten nog slechts gebrekkig overeen.

Natuurkunde. — De Heer KAMERLINGH ONNES biedt aan Med. N°. 147*c* uit het Natuurkundig Laboratorium te Leiden: *„Hulpmiddelen en methoden in gebruik bij het cryogene Laboratorium. XVI. De neoncyclus.*

§ 1. *Inleiding.* Bij verschillende nauwkeurige onderzoekingen omtrent de afhankelijkheid van de eigenschappen der stoffen van de temperatuur stuit men tot nog toe, wanneer men lager dan 55° K. wil gaan op het bezwaar, dat eerst beneden 20° K. weder over temperatuurbaden van voldoende standvastigheid kan worden beschikt. De gaping van 55° K. tot 20° K. in het overigens naar weerszijden zich ver uitstrekkende aaneengesloten gebied, waar men van 90° K. tot 55° K. met vloeibare zuurstof en van 20° K. tot 14° K. met vloeibare waterstof de temperatuur volkomen beheerscht, doet zich des te meer daardoor gevoelen, dat bij gemis aan een vloeistofbad nauwkeurige vergelijkingen van hulpthermometers met den helium- of waterstofthermometer voor dit temperatuurgebied ontbreken. In het bijzonder zou het reeds van belang zijn indien in deze leemte voor de laagste der bedoelde temperaturen werd voorzien doordat aan het gebied van gereduceerde temperaturen, dat men met waterstof tusschen 20° K. en 14° K. overspant, een daarbij aansluitend stuk boven het kookpunt werd toegevoegd. Als voorbeelden van onderzoekingen voor welke dit gewenscht is kunnen wij (naast dat van de toestandsvergelijking van waterstof en neon) dat der paramagnetische susceptibiliteit, dat der specifieke warmte en dat van den galvanischen weerstand noemen.

Het is thans gelukt ten behoeve daarvan van het neon partij te trekken. Bij de pogingen, die daartoe geleid hebben, werden ook

eenige thermische grootheden van het neon bepaald, waarover de volgende samen met Dr. Crommelin te geven mededeeling (N°. 147*d*, ditzelfde Zittingverslag) zal handelen. Zoo werd gevonden, dat het kookpunt van neon bij ongeveer 27° K. en het tripelpunt bij ongeveer 24,5° K. ligt. Door juist op dezelfde wijze als van de waterstof gebruik te maken van het neon kan het gebied van 14°—20° K. dus praktisch worden uitgebreid tot 14° K.—27° K. Daar er nu verder geen bezwaar tegen schijnt te bestaan om ook cryostaten met een overdruk van eenige atmosfeeren te construeeren (bijv., om met waterstof van 20°—25° K. te gaan), zal men met zulk een overdrukcryostaat met neon waarschijnlijk wel tot een temperatuur van 34° K. kunnen opklimmen, waardoor het mogelijk zou worden den kritischen toestand van waterstof in een bad van vloeibaar neon met het oog te volgen. Over een dergelijk onderzoek zal, naar ik hoop, eene latere, samen met Dr. Crommelin te geven mededeeling handelen.

Wat verder het gebied van 34°—55° K. betreft, zoo zij hier reeds vermeld, dat eene inrichting door welke het mij gelukt is met behulp van waterstofdamp, die op de gewenschte temperatuur verwarmd wordt, op bevredigende wijze standvastige temperaturen in dit gebied te verkrijgen in een der eerst volgende mededeelingen beschreven zal worden. In eene samen met Dr. Crommelin te geven mededeeling, die spoedig daarna zal volgen, hopen wij eene experimenteele bepaling van de kritische temperatuur van neon (vergelijk onze Meded. N°. 147*d*) met behulp van de zooeven genoemde inrichting te leveren. Men kan er ook partij van trekken voor het temperatuur gebied van 20– 34° K. Voor de meeste proeven, vooral wanneer verschijnselen met het oog gevolgd moeten worden, verdient echter de cryostaat met vloeibaar neon verre de voorkeur.

Gelijk reeds vroeger, toen de pogingen om een neoncryostaat in werking te stellen zijn ter sprake gekomen (het eerst Med. N°. 112 Juni 1909), dankbaar is vermeld, werd het neonrijke gas, waaruit de belangrijke thans in circulatie gebrachte, hoeveelheid zuiver neon, is afgescheiden, welwillend ter beschikking gesteld door den Heer G. Claude en de Société de l'Air Liquide te Parijs; (Zie laatstelijk Leiden, Comm. Suppl. N°. 21*b*, p. 40, 41). Terzelfde plaatse is beschreven, hoe door een voorloopige zuivering van het ruwe gas met behulp van uitvriezen in vloeibare waterstof, afpompen van helium en afscheiding van de groote hoeveelheid bijgemengde stikstof, een gas verkregen werd, dat bijna geheel vrij van waterstof en helium was en in hoofdzaak alleen nog stikstof als bijmengsel bevatte. Voortgezette fractioneering deed het procentgehalte der bijmengselen nog verminderden, terwijl de verdere zuivering met behulp

van den neon cyclus zelf en het verwijderen van de laatste sporen zuurstof en stikstof met behulp van kool afgekoeld in vloeibare lucht geschiedde. (Zie § 3).

§ 2. *De neonliquefactor en neoncryostaat.* Deze zijn (zie nevenstaande fig. 1) tot één geheel vereenigd. De liquefactor herinnert in bouw eenigszins aan den toestel tot het zuiveren van waterstof (Med. N°. 109*b*, Mrt. 1909). De cryostaat is geheel als de heliumcryostaat in zijn laatsten vorm (Med. N°. 123, Juni 1911) ingericht. De verbinding van liquefactor en helium cryostaat is in hoofdzaak dezelfde als die in Leiden Comm. Suppl. N°. 21 fig. 5 (Oct. 1910). Om het vergelijken met den helium cryostaat gemakkelijker te maken zijn in fig. 1 voor de deelen van den neonliquefactor dezelfde letters gebruikt als bij de overeenstemmende deelen van den heliumcryostaat op de Plaat bij Meded. N°. 123. Voor anders geconstrueerde deelen van analoge beteekenis zijn letters met accenten gebezigd.

Het beginsel van den toestel (verg. fig. 1) bestaat hierin, dat men in den liquefactor het neon laat neerslaan op een met behulp van vloeibare waterstof tot beneden het kookpunt van neon afgekoelde spiraal $a_1\, a_2\, a_3$. (Verg. $a_1\, a_2\, a_3$ op Plaat bij Med. N°. 109*b*). Van de windingen van deze spiraal vloeit het dan af in den cryostaat. Daalt de temperatuur van de afkoelingsspiraal plaatselijk onder het smeltpunt van neon, dan zet dit zich daar als vaste korst op de spiraal af. Het buiten-oppervlak van de spiraal, waarover dit geschiedt en de overblijvende vrije doorgang tusschen de spiraal en het opvangglas, waarin zij is opgehangen, zijn zoo groot, dat een aanmerkelijke hoeveelheid vast neon zich op deze wijze kan afzetten voordat de toestel verstopt. Zoodra dan de temperatuur van het benedeneinde van de spiraal weer boven het smeltpunt komt, druppelt het vloeibare neon verder van de spiraal af om in den cryostaat te vloeien.

Bij de toepassing van het beginsel om vloeibaar neon door afkoeling met behulp van vloeibare waterstof te verkrijgen is de moeilijkheid hierin gelegen, dat het kookpunt en het smeltpunt van neon slechts een paar graden uit elkaar liggen. De constructie van onzen toestel is zoo gekozen dat de moeilijkheid, die uit het bijna niet te vermijden bevriezen voortvloeit, ondervangen wordt. Paste men het beginsel van Linde toe op enkel met vloeibare lucht afgekoelde neon, maakte men dus het neon vloeibaar op de wijze waarop Dewar de waterstof heeft leeren vloeibaar maken, dan zou zich het bezwaar van het bevriezen niet voordoen. Maar dan laat zich het andere bezwaar gevoelen n.l. dat slechts een deel van het gas, waarover men beschikken kan, vrijkomt voor

het bad. Zoolang het neon nog zoo moeilijk te verkrijgen is als thans, is dit een veel grooter bezwaar, dan dat, hetwelk aan de

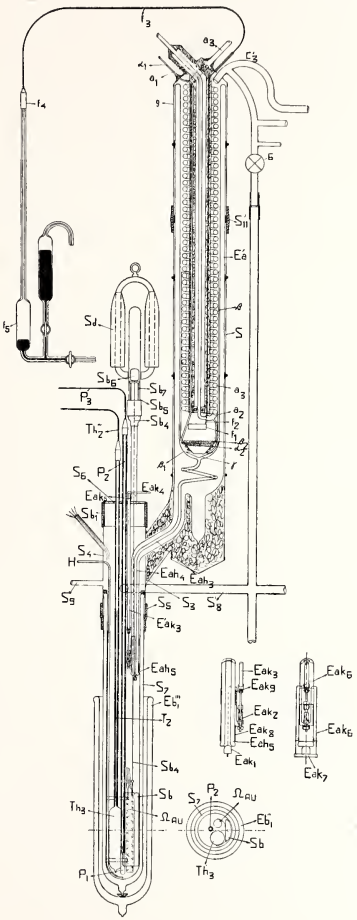


Fig. 1.

toepassing van ons beginsel verbonden is. Trouwens nu over de reeds bestaande voortreffelijke waterstofcirculatie beschikt kan worden, zou

het veel omslachtiger zijn een afzonderlijken neoncyclus enkel met afkoeling door vloeibare lucht in te richten dan onze handelwijze te volgen. In de toekomst, wanneer het neon even gemakkelijk te verkrijgen zal zijn als thans de waterstof, wanneer men dus elk verlies er van niet angstvallig zal behoeven te vermijden en over zulk een verlies zal denken als thans over het verlies van waterstof, zal het doelmatiger zijn de waterstof zelf met behulp van een neoncyclus te bereiden. Daarbij zou dan een zuiveringstoestel van neon met behulp van vloeibaar neon geheel als die van Med. N°. 109 voor waterstof ingericht, een vrijwel noodzakelijke hulpinrichting zijn. Immers wanneer het neon niet vooraf geheel van de minder vluchtige bestanddeelen als bijv. stikstof bevrijd is, zullen de nauwe buizen van de regeneratorspiraal waardoor het gas bij het ontspanningsproces zich moet bewegen, allicht verstoppen. Bij het door ons gekozen procédé komt het er niet op aan of het neon nog een paar procenten minder vluchtige bestanddeelen, als stikstof bijv. bevat. Zonder den toestel te verstoppen zetten zij zich op de minder sterk afgekoelde bovenste deelen van de spiraal af, terwijl het neon op de laagste windingen vloeibaar of vast wordt. Regelt men de temperatuur van de afkoelingspiraal zoo, dat de dampspanning van het neon daarbij boven een atmosfeer ligt, terwijl de vaste stikstof en zuurstof nog slechts een te verwaarloozen dampspanning verkrijgen, dan zal al het vloeibare en vaste neon dat neergeslagen mocht zijn verdampen, en kan men de minder vluchtige bijmengselen van het neon alle in den toestel terughouden. Men kan daarvan voor het zuiveren van het neon partij trekken (verg. § 3). Doch houden wij vast aan de onderstelling in welke wij onze beschrijving begonnen n.l. dat het neon zuiver is.

Het vloeibare neon, dat van de spiraal afvloeit wordt (zie fig. 1) opgevangen in het verzilverde vacuumglas met verzilverde afvloeibuis E_{ak3} en stroomt dan door het kraantje E_{ak1} in het vacuumglas S_7 van den cryostaat met roerpomp voor de beschrijving waarvan verder aan de hand van dezelfde letters geheel verwezen kan worden naar Med. N°. 123*b*. Het verschil tusschen het thans gebruikte afsluitklepje (zie detail naast fig. 1) en dat van Med. 123*b* is van ondergeschikten aard en bestaat hierin, dat het klepje niet draaiend maar verticaal op en neer beweegt, waarbij het geleid wordt door de twee stangetjes E_{ak6} en gedragen door het nieuwzilveren strookje E_{ak7}. Het kraantje is aan de uitstroomtuit E_{ak5} verbonden door twee nieuwzilveren ringetjes E_{ak8} en E_{ak9}.

In fig. 1 is afgebeeld het geval, dat in den cryostaat aanwezig is een heliumthermometer Th_3''' met capillair Th_2''' (als op de Plaat

bij Med. n°. 123*b*, thans echter de thermometer gebruikt in de Meded. n°. 147), een weerstand ΩAu evenals op de zooeven genoemde Plaat en verder een toestel voor de bepaling van de dampspanning van waterstof boven het kookpunt ervan, (reservoir, waarin zich de vloeibare waterstof bevindt P_1, benevens steel en capillair ter verbinding, P_2, P_3, P_4), over de metingen met welke beide laatste eene samen met den Heer P. G. Cath te geven mededeeling zal handelen.

Aan de kap is bevestigd de afvoerbuis S'_8 (verg. fig. van Plaat bij Med. 124, waar echter geen letter bij deze buizen is gevoegd) en een buis S'_9 leidende naar een manometer en de toestellen (zie § 3) tot regeling van de temperatuur in den cryostaat.

Voor de regeling van de temperatuur in de afkoelingsspiraal a_1,a_2 in den liquefactor, van welke spiraal het deel a_1 door omhulling met wol tegen warmteafgifte geïsoleerd is, dient de thermometer f_1,f_2,f_3,f_4,,f_5 geheel als bij den toestel voor het zuiveren van waterstof, voor de beschrijving waarvan wij almede naar Med. n°. 109 verwijzen.

Om te maken, dat alleen vloeibaar neon in de afvoerbuis kan komen, dient het met een laagje flanel tegen het vacuumglas sluitende beneden opene omhullingsbakje β, even boven de opening β_2, voorzien van een filter β_1, dat met behulp van waterstof van gewone temperatuur langs het buisje a_1 geblazen door het spiraaltje a_2 verwarmd kan worden, zoodat de temperatuur van de afvoerbuis altijd boven die van het smeltpunt van neon blijft. Vaste, minder vluchtige stof, stikstof b.v., die naar beneden mocht vallen, wordt op het filter tegengehouden, en als in het filter tegengehouden stikstof bij verhooging van temperatuur mocht smelten, zoo valt zij op het overstortschaaltje γ, waar zij liggen blijft [1]) terwijl alleen vloeibaar neon afstroomen kan.

§ 3. *De neoncirculatie.* Deze herinnert sterk aan de heliumcirculatie (Med. n°. 108 Juli 1908). Het neon bevindt zich in voorraad samengeperst in een of meer busjes R_1, fig. 2. Van uit R_1 laat men het stroomen in de op olie drijvende gashouders G_1, G_2, die geheel zoo ingericht zijn als bij de waterstof-circulatie, (Med. N°. 94*f* Juni 1906) terwijl ook, als bij de laatste, de olie van lucht en vocht bevrijd is.

Zoo noodig kan het neon nu, voor het in de circulatie gebruikt wordt, met behulp van den compressor met kwikzuiger Q (verg. Med. N°. 54 Jan. 1900) onder druk door kool, die men met vloei-

[1]) Om geheel doeltreffend te zijn zou het — vaste stikstof is lichter dan vloeibaar neon — met een opstaanden rand van gaas voorzien moeten zijn, wat nu nog niet het geval was.

bare lucht afkoelt, worden gehaald om gezuiverd in R of in den gashouder terug te keeren. De kool bevindt zich in Z_1 (afgekoeld) en Z_2 (reserve), roodkoperen hardgesoldeerde bussen, die met de kwikluchtpomp (zie *vac.* op de figuur) bij gloeihitte luchtledig gepompt

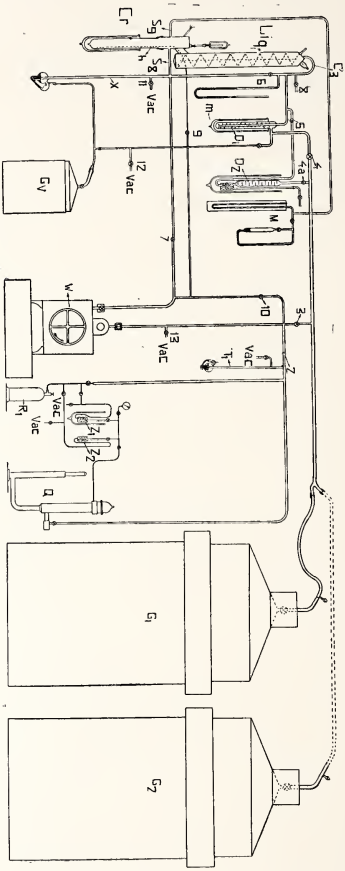


Fig. 2.

kunnen worden. De gasresten worden door de kwikluchtpomp naar een gashouder voor ruw neon overgebracht. Het gebruik der kranen en het doel van de veiligheidsbuis T, die het gas eventueel naar

den gashouder voor ruw neon leidt, alsmede van de kraan 2 is zonder verdere beschrijving wel duidelijk.

Met het zuivere neon uit den gashouder vult men den cryostaat langs de kraan 4 door een in vloeibare lucht gedompeld droogtoestel D_1, het gas stroomt van hier, bij geopende kraan 6, door c'_3 (verg. fig. 1) in den liquefactor, van waar het vloeibaar neon als in § 2 aangegeven in den cryostaat vloeit. Door S'_8 ontwijkt het verdampte neon naar de gashouders G_1 en G_2. Is de cryostaat gevuld zoo wordt het kraantje E_{ak1} en kraan 6 gesloten. Het neon, dat in den liquefactor mocht verdampen kan verder door kraan 8 ontwijken naar den gashouder voor ruw neon.

De cryostaat is als gewoonlijk met een veiligheidsbuis X verbonden, het door deze eventueel ontwijkende gas wordt in den kleinen veiligheidsgashouder Gv opgevangen. Wanneer het kraantje E_{ak1} gesloten is kan op de gebruikelijke wijze naar aanwijzing van den manometer M en met behulp van den daarnevens aangegeven differentiaalmanometer (verg. Med. n°. 83, Dec. 1902) de temperatuur van het bad ingesteld en geregeld worden door 7 meer of minder te openen.

De toestel en de leidingen kunnen luchtledig gepompt worden met behulp van kraan 10 en 11. Dit geschiedt vooraf om eene goede werking te verzekeren en aan het einde om het in den toestel bevatte gas naar den gashouder voor ruw neon over te brengen. Het vloeibare neon wordt, voor men tot de laatstgenoemde bewerking overgaat, naar de gashouders G_1 en G_2 overgebracht, hetzij door de vloeistof terwijl de cryostaat aan de gashouders verbonden is te verdampen, of wel door de vloeistof door het hevelbuisje h onder overdruk naar die gashouders te blazen, waarbij men het vloeibare neon onderweg in de leiding laat verdampen, of eindelijk door de vloeistof met de Siemenspomp W weg te zuigen en naar de bedoelde gashouders over te pompen. Het in de Siemenspomp overblijvende gas wordt, evenals, gelijk boven is vermeld, het in den geheelen toestel en de leidingen aan 't eind der proeven overblijvende gas met de kwikluchtpomp naar den gashouder voor ruw neon overgebracht.

Ten einde te snelle verdamping van het bad tegen te gaan wordt het cryostaatglas S_7 door een glas met vloeibare lucht beschermd.

Is het ter beschikking staande neon niet geheel zuiver en wenscht men toch, zonder voorafgaande zuivering met behulp van de circulatie onder druk over met vloeibare lucht afgekoelde kool, er het werk mede aan te vangen, zoo zal men in plaats van den droogtoestel D_1 tusschen 4 en 5 een in vloeibare lucht gedompelde, voor

zuivering onder gewonen luchtdruk ingerichte koolbuis D_2 met voorgeschakelden droogtoestel kunnen inlasschen.

Bij de proeven werd steeds een volkomen helder bad verkregen. Alleen de eerste in het cryostaatglas neervallende en snel verdampende hoeveelheid vloeibaar neon liet een weinig witte stof na (vaste stikstof en vaste lucht?), die dan in het verder toevloeiende gas weder werd opgelost. Ook werd bij het verdampen van het bad een ring van lichten aanslag boven den vloeistofspiegel opgemerkt. Het gas is dus niet volmaakt zuiver geweest, wat ook in het algemeen wel niet te verwachten zal zijn, zoolang men het met de olie van de gashouders in aanraking laat komen. Het gebruik van deze maakt echter de bewerkingen juist bijzonder gemakkelijk, terwijl de uiterst geringe hoeveelheid bijmengsel in 't minst geen last oplevert.

De inhoud van het bad kon tot circa 400 cm³. worden opgevoerd.

Gaarne betuig ik ook hier weder mijn dank aan den Heer G. I. Flims, chef instrumentmaker bij het cryogeen laboratorium voor zijne hulp bij het vervaardigen der beschreven toestellen.

Natuurkunde. — De Heer Kamerlingh Onnes biedt aan Mededeeling n°. 147*d* uit het Natuurkundig Laboratorium te Leiden. H. Kamerlingh Onnes en C. A. Crommelin: „*Isothermen van eenatomige gassen en hun binaire mengsels. XVII. Isothermen van neon en voorloopige bepalingen betreffende den vloeistoftoestand van neon.*

§ 1. *Isothermen van neon.* In deze § wordt reeds een eerste deel gegeven van de isothermenbepalingen, door welke wij beoogen de toestandsvergelijking van neon bij lage temperaturen te leeren kennen. De isothermen van 0° C. en 20° C. zijn respectievelijk van 20—93 atmosferen en van 22—84 atmosferen onderzocht en leveren voldoende gegevens voor de correcties, noodig voor de berekening der bepalingen omtrent de isothermen bij lagere temperaturen. Van deze zijn bij de temperaturen —182°.6 C., —200°.1 C., —208°.1 C., —213°.1 C. en —217°.5 C. stukken gegeven, die als een eerste verkenning dienen en o.a. reeds een voorloopige toepassing van de wet van de overeenstemmende toestanden veroorloven.

In Tabel I en II hebben θ, p, d_A, v_A, W en R de gebruikelijke beteekenis.

TABEL I. Isothermen van neon.

Serie	No.	θ	p	d_A	$pv_A(W)$	$pv_A(R)$	$W-R$ abs.	$W-R$ in %
VI	1	+ 20°.00	22.804	21.046	1.0835	1.0843	−0.0008	−0.06
VI	2		25.015	23.052	852	854	− 2	−0.02
VI	3		26.575	24.464	863	862	+ 1	+0.01
VI	4		29.090	26.757	872	875	− 3	−0.03
VI	5		32.572	29.891	897	892	+ 5	+0.04
VIII	1		34.887	32.002	902	904	− 2	−0.02
VI	6		35.423	32.447	917	907	+ 10	+0.09
VI	7		37.812	34.601	928	919	+ 9	+0.08
VIII	2		39.168	35.843	928	926	+ 2	+0.02
VIII	3		44.762	40.862	955	956	− 1	−0.01
VIII	5		54.149	49.213	1003	1005	− 2	−0.02
VIII	6		59.717	54.161	026	035	− 9	−0.08
VIII	7		65.021	58.797	059	063	− 4	−0.04
VIII	9		77.360	69.338	131	128	+ 3	+0.03
VIII	10		82.545	73.967	160	158	+ 2	+0.02
VIII	11		88.239	78.886	186	189	− 3	−0.03
VIII	12		93.298	83.154	220	217	+ 3	+0.03
VII	1	0°	22.064	21.869	1.0089	1.0095	−0.0006	−0.06
VII	2		23.555	23.314	103	101	+ 2	+0.02
VII	3		25.867	25.558	121	112	+ 9	+0.09
VII	4		28.468	28.089	135	124	+ 11	+0.11
VII	5		30.790	30.345	147	135	+ 12	+0.12
IX	1		39.753	39.098	168	178	− 10	−0.10
IX	2		44.892	44.030	196	203	− 7	−0.07
IX	5		59.777	58.234	265	279	− 14	−0.14
IX	6		66.104	64.135	307	311	− 4	−0.04
IX	7		74.059	71.495	359	353	+ 6	+0.06
IX	8		79.108	76.127	392	380	+ 12	+0.12
IX	9		84.662	81.347	408	411	− 3	−0.03

TABEL II. Isothermen van neon.

Serie	N°.	θ	p	d_A	$pv_A(W)$
V	1	—182°.6	[67.468	211.34	0.31924]
V	2		[74.232	234.61	31641]
V	3		[79.168	251.84	31436]
III	1	—200°.1	61.657	263.77	0.23375
III	2		67.456	291.10	23172
III	3		73.850	320.85	23017
III	4		79.923	348.59	22928
IV	1	—208°.1	58.472	308.32	0.18965
IV	2		64.451	345.22	18670
IV	3		69.692	377.89	18443
IV	4		74.532	409.18	18215
IV	5		79.228	439.12	18043
II	1	—213°.1	53.896	334.59	0.16108
II	2		59.769	382.03	15645
II	3		66.271	435.46	15218
II	4		22.858	484.75	15030
II	5		79.698	534.62	14908
I	1	—217°.5	49.930	358.51	0.13927
I	2		53.528	395.62	13530
I	3		59.618	458.40	13006
I	4		64.975	511.85	12694
I	5		71.649	571.69	12533
I	6		79.417	632.23	12561

§ 2. *Viriaalcoëfficienten.* Alleen voor de temperaturen +20° C. en 0° C. zijn tot dusver viriaalcoëfficienten uitgerekend, en wel voor beide temperaturen volgens de methode der kleinste quadraten. De volgende waarden werden gevonden:

TABEL III. Viriaal-coëfficiënten van neon.

θ	A_A	$B_A \times 10^3$	$C_A \times 10^6$
20° C.	+ 1.0731	+ 0.51578	+ 0.82778
0°	+ 0.99986	+ 0.41334	+ 1.1538

De afwijkingen van de waargenomen pv_A's van de met bovenstaande coëfficienten berekende pv_A's vindt men in tabel I, in de laatste 2 kolommen. Zooals men ziet schijnt de isotherme bij 20° C. iets nauwkeuriger te zijn dan die bij 0° C., een omstandigheid die verband daarmede houdt, dat het moeilijker is, een reservoir op eene constante temperatuur van 0° C. te houden, dan op die van 20° C. wanneer men beschikt over onze thermostaat.

De mededeeling van de waarden der viriaalcoëfficienten voor lage temperaturen, alsmede de berekening van het BOYLE punt ($B_A = 0$) stellen wij uit tot eene volgende mededeeling.

§ 3. *Kookpunt, dampspanningen, vloeistofdichtheden, tripelpunt.*

De dampspanningen werden bepaald onmiddellijk als spanningen van een bad van vloeibaar neon, waarin de heliumthermometer gedompeld was, die ook gediend heeft bij de metingen van KAMERLINGH ONNES en WEBER [1]).

De voor den tripelpuntsdruk gevonden waarde verschilt slechts weinig van de in Med. n°. 112 Juni 1909 opgegevene.

Gevonden werd:

TABEL IV.
Dampspanningen en vloeistofdichtheden van neon.

$v = T - 273°.09$ K.	dampspanning in cm. kwik.	vloeistofdichtheid
— 245°.68	81.62	
— 245.88	76.71	1.204
— 245.92[2])	76.0 kookp.	
— 246.66	60.52	
— 247.49	45.16	
— 248.51	32.50	1.248
— 248.67	32.35 tripelp.	

[1]) H. KAMERLINGH ONNES en S. WEBER, dit Zittingsversl. Comm. N°. 147*b*.
[2]) Berekend door interpolatie.

De vloeistofdichtheid werd bepaald met behulp van een kleinen areometer voor dichtheden van 1,20—1,30, drijvende in het bad, die na een voorloopige proef voor dit doel opzettelijk vervaardigd werd.

§ 4. *Voorloopig onderzoek naar het gedrag van neon ten opzichte van de wet der overeenstemmende toestanden.*

De in § 2 gegeven stukken van isothermen bij lage temperaturen zijn te kort en hebben dientengevolge te weinig kenmerkends om, in een logarithmisch diagram geteekend, bij schuiving over het logarithmisch diagram van een andere stof met bekende kritische gegevens, die van het neon te leveren.

Zij zijn daarvoor ook nog onvoldoende, al maakt men gebruik van de kunstgreep om als een der beide coördinaten van het diagram, waarin het isothermennet geteekend wordt, de grootheid $\frac{pv}{T}$ te nemen, die in overeenstemmende toestanden voor alle stoffen dezelfde waarde heeft, zoodat slechts in één richting geschoven behoeft te worden. Trekt men echter verder partij van de, zij het dan ook nog slechts voorloopige, kennis van den kritischen druk (Med. N°. 112 Juni 1909), zoo zijn bepaalde uitkomsten te verkrijgen. Wij hebben, hiermede het isothermennet van neon in het $\frac{pv}{T}$ *log p* diagram gelegd op dat van waterstof, zuurstof en argon, en door na te gaan bij welke temperaturen de isothermen, die op elkaar vallen, van elk der stoffen behooren, eenige schattingen van de kritische temperatuur van neon verkregen.

Gevonden werd:

1°. *Waterstof.* (Kamerlingh Onnes en Braak).

a. De isothermen $-200.°1_{Ne}$ en $-217.°41_{H_2}$ vallen samen en bedekken elkaar volkomen over een groot gebied. Neemt men voor de kritische temperatuur van waterstof de experimenteel bepaalde waarde van Bulle, n.l. $\Theta_{k.H_2} = -241.°14$ dan vindt men

$$\Theta_{k.Ne} = -231.°2, \quad T_{k.Ne} + 41.°9.$$

b. De isothermen $-182.°6_{Ne}$ en $-200.°6_{H_2}$ vallen samen. Hieruit volgt:

$$\Theta_{k.Ne} = -233°.2 \quad T_{k.Ne} = 39.°9.$$

Ook hier is gebruikt $\Theta_{kH_2} = -241.°14$, maar aangezien deze waarde geldt voor de een-atomige waterstof, en waterstof bij $-200°$ stellig nog niet geheel een-atomig is, terwijl bij hoogere temperaturen veel hoogere kritische reductietemperaturen moeten

gebruikt worden, is aan de laatste bepaling geen waarde te hechten.

2°. *Zuurstof* (Amagat).

De isothermen van $-198°.4_{Ne}$ en $0°_{O_2}$ vallen samen, waaruit volgt ($\theta_{k.O_2} = -118°.84$ volgens Kamerlingh Onnes, Dorsman en Holst):

$$\theta_{k.Ne} = -230.°9 \quad T_{k.Ne} = 42.°2.$$

3°. *Argon* (Kamerlingh Onnes en Crommelin).

a. De isothermen $-217°.5_{Ne}$ en $-87°.05_{Ar}$ vallen samen. Hieruit volgt ($\theta_{k.Ar} = -122°.44$ volgens Crommelin):

$$\theta_{k.Ne} = -228.°2 \quad T_{k.Ne} = 44.°9.$$

b. De isothermen $-200.°1_{Ne}$ en $-28°_{Ar}$ vallen samen, waaruit volgt

$$\theta_{k.Ne} = -228.°2 \quad T_{k.Ne} = 44.°9.$$

c. De isothermen $-191°_{Ne}$ en $0°_{Ar}$ vallen samen. Hieruit berekent men

$$\theta_{k.Ne} = -227.°9 \text{ en } T_{k.Ne} = 45.°2.$$

Zooals men ziet stemmen aan den eenen kant de beide waarden van waterstof en die van zuurstof onderling goed overeen, aan den anderen kant de drie waarden van argon, terwijl de overeenstemming tusschen deze beide groepen van waarden veel minder goed is.

Brengt men met de kritische temperatuur door vergelijking met argon gevonden de waarden van Tabel IV over, respectievelijk in de figuur der gereduceerde dampspanningskrommen, p als functie van t, (waar t de gereduceerde temperatuur is voor de verschillende stoffen), en in die der gereduceerde vloeistof- (en damp-) dichtheden, Meded. n°. 131*a* fig. 3 (Oct. 1912), zoo schikken zij zich zeer goed tusschen de andere in de regelmatige volgorde der stoffen.

Het neon blijkt dus met het argon nagenoeg gelijkvormig te zijn en daarvan in den zin, dien de lagere kritische temperatuur aanwijst, af te wijken. Wij hopen weldra in de gelegenheid te zijn meer omvangrijke gegevens omtrent de toestandsvergelijking van het neon mede te deelen, in 't bijzonder ook de voorloopige bepaling van den kritischen druk door eene nauwkeurigere te vervangen en eene directe bepaling van de kritische temperatuur te leveren.

Gaarne betuigen wij onzen dank aan den Heer P. G. Cath voor zijne hulp bij het onderzoek van den vloeistoftoestand.

Natuurkunde. — De Heer LORENTZ biedt eene mededeeling aan van den Heer W. J. DE HAAS en Mevrouw G. L. DE HAAS—LORENTZ: „*Een proef van* MAXWELL *en de moleculaire stroomen van* AMPÈRE."

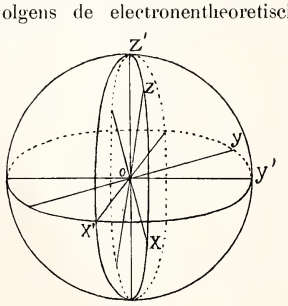
(Mede aangeboden door den Heer KAMERLINGH ONNES).

In het artikel van EINSTEIN en DE HAAS [1]), waarin het bestaan der moleculaire stroomen van AMPÈRE experimenteel wordt aangetoond, is vermeld hoe RICHARDSON een dergelijk bewijs heeft trachten te leveren, hoewel zonder succes.

In verband hiermede is het interessant, dat reeds MAXWELL in 1861 [2]) een proef genomen heeft om uit te maken of een magneet materie in draaiende beweging bevat. Hij had die als volgt ingericht.

Een klos kan draaien om de horizontale middellijn BB' van een ring, die zelf om zijn vertikale middellijn draait. Laat in het geval, dat de klos niet wentelt, de in den klos vaste as CC' met de vertikaal samenvallen. Bestaan er in den klos draaiende bewegingen om een as loodrecht op BB' en CC' en draait de ring om zijn vertikale middellijn, dan moet de as CC' van de vertikaal afwijken. Nadere bijzonderheden over de proef zijn niet te vinden. Slechts vermeldt MAXWELL, dat hij de zooeven genoemde afwijking niet heeft kunnen waarnemen, zelfs niet, wanneer de klos een ijzeren kern had.

Wij willen ons eenigszins uitvoeriger met dit vraagstuk bezighouden. Daarbij zullen wij ons meer specialiseeren dan MAXWELL deed. Wij zoeken nl. niet naar het effect van willekeurige rotatiebewegingen, maar naar dat van kringstroomen van AMPÈRE of wel volgens de electronentheoretische opvatting van om de moleculen rondloopende (negatieve) electronen. Om het vraagstuk voor berekening vatbaar te maken stellen wij ons zelfs voor, dat al deze electronen zich met dezelfde snelheid in vaste cirkelvormige banen bewegen, die alle even groot zijn.



Figuur 1

Nevenstaande figuur diene tot schema.

OX', OY', OZ' zijn hierin vaste assen, OZ' is vertikaal.

OX, OY, OZ zijn in het lichaam

[1]) Versl. Kon. Akad. v. Wet. Amsterdam. XXIII. p. 1449, 1915.

[2]) MAXWELL, Electricity and Magnetism, Vol. II, p. 203 e.v.

vaste assen, waarvoor wij de hoofdtraagheidsassen met de traagheidsmomenten A, B, C, nemen, OX is de as van den klos.

Het zwaartepunt van het lichaam bevindt zich in O, zoodat de zwaartekracht geen koppel erop uitoefent.

Verder zal ook worden aangenomen, dat het aardmagnetisme gecompenseerd is.

Beide coördinatensystemen zijn gelijksoortig, zoodat men hen door draaiing tot dekking kan brengen.

Daar de proef zoo ingericht is, dat de as OY steeds in een horizontaal vlak moet blijven, kan men OX, OY, OZ van uit den stand OX', OY', OZ' in den werkelijken stand brengen door twee wentelingen: 1e. een om OZ' over den hoek $Y'OY = \varphi$, 2e. een om OY over den hoek $Z'OZ = \theta$.

Voor het geval, dat de moleculairstroompjes niet bestaan, is de kinetische energie van het lichaam een functie van $\dot{\varphi}$ en $\dot{\theta}$, nl.

$$2\,T = A\dot{\varphi}^2 \sin^2\theta + B\dot{\theta}^2 + C\dot{\varphi}^2\cos^2\theta \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

Volgens de vergelijking van LAGRANGE volgt hieruit voor de waarde van het koppel, dat θ tracht te vergrooten:

$$\Theta = \frac{d}{dt}\left(\frac{\partial T}{\partial \dot{\theta}}\right) - \frac{\partial T}{\partial \theta} = B\frac{d^2\theta}{dt^2} + \dot{\varphi}^2(C-A)\sin\theta\cos\theta. \quad . \quad . \quad (2)$$

Hierbij zij eens voor al opgemerkt, dat bij deze proef de as OY met een constante snelheid in het horizontale vlak om OZ' wentelt, m. a. w. dat $\dot{\varphi}$ steeds een constante is. Zal bij afwezigheid van een uitwendig koppel Θ een stabiele toestand mogelijk zijn, waarbij de assen OZ en OZ' samenvallen, zoodat $\theta = 0$, dan moet $C > A$ zijn. Het lichaam kan dan een trilling uitvoeren, bestaande in periodieke wisselingen van den hoek θ en men vindt voor oneindig kleine amplitudo de frequentie:

$$n = \dot{\varphi}\sqrt{\frac{C-A}{B}} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (3)$$

Wanneer er electronen zijn, die in cirkels rondloopen, zullen wij naast de hoeken φ en θ nog parameters moeten invoeren, die den stand van ieder electron in zijn baan aangeven. Hiervoor kiezen wij de hoeken ψ, gemeten van af een vast punt op iedere electronenbaan tot aan den oogenblikkelijken stand van het electron.

De kinetische energie van het lichaam zal nu behalve uit een met (1) overeenkomstig stuk, dat van $\dot{\theta}$ en $\dot{\varphi}$ afhangt en dat wij T_1 zullen noemen, nog uit twee deelen T_2 en T_3 bestaan, waarop wij dadelijk nader zullen terugkomen.

Wat T_1 betreft, zoo is het de vraag, of bij het voorhanden zijn

van de bewegende electronen de traagheidsmomenten A, B, C misschien van ψ zullen afhangen, dus geen constanten meer zijn.

Eenvoudigheidshalve denken wij ons de ijzeren kern verzadigd gemagnetiseerd, zoodat alle molekuulassen gericht zullen zijn langs de as van den klos en de kringstroompjes loodrecht op deze as zullen staan. Van de warmtebeweging der assen, waardoor een volkomen gericht zijn onmogelijk is, zien wij af.

Om voor een electron, dat zich in een cirkeltje met het middelpunt M beweegt, het traagheidsmoment ten opzichte van een der assen OX, OY, OZ te berekenen, brengen wij door M een daaraan evenwijdige as. Het traagheidsmoment ten opzichte van deze as is gemakkelijk te berekenen en hieruit volgt het gevraagde traagheidsmoment volgens een bekende stelling. Het is duidelijk, dat de bijdrage der rondloopende electronen tot A niet van hun stand in hunne baan zal afhangen, maar een constante waarde heeft.

De bijdrage van één rondloopend electron tot B en C, (d. z. de traagheidsmomenten ten opzichte van assen in het cirkelvlak) zal wèl van oogenblik tot oogenblik veranderen. Zoodra echter in iederen cirkel meer dan twee electronen, op gelijke standvastige afstanden van elkaar, (zoodat één hoek ψ hun gezamenlijken stand bepaalt) rondloopen, zal hunne bijdrage een constante waarde hebben. Dit is gemakkelijk in te zien. Laat n electronen langs den cirkel rondloopen. Hun traagheidsmoment ten opzichte van een middellijn van den cirkel is evenredig met

$$sin^2\,\psi + sin^2\left(\psi + \frac{2\pi}{n}\right) + sin^2\left(\psi + \frac{4\pi}{n}\right) \ldots . =$$

$$= \tfrac{1}{2}\left\{n - cos\,2\psi - cos\,2\left(\psi + \frac{2\pi}{n}\right) - cos\,2\left(\psi + \frac{4\pi}{n}\right) - \ldots .\right\}$$

en de waarde hiervan is $\frac{1}{2}n$, zoodra $n > 2$ is. De punten op den cirkel nl., waarvan de stand door de hoeken 2ψ, $2\left(\psi + \frac{2\pi}{n}\right)$, $2\left(\psi + \frac{4\pi}{n}\right)$, enz. bepaald wordt, zijn de hoekpunten van een regelmatigen veelhoek en de resultante der uit het middelpunt naar deze punten getrokken vectoren is dus 0.

Hiermede is bewezen, dat de traagheidsmomenten A, B, C niet van ψ zullen afhangen. Wel zullen zij door de aanwezigheid der roteerende electronen met zeker bedrag toenemen. Wij zullen echter, daar er geen verwarring kan ontstaan, voor de traagheidsmomenten A, B, C blijven schrijven.

Het tweede deel der kinetische energie T_2 hangt af van $\dot{\psi}$. Het is duidelijk, dat één electron oplevert

$$\tfrac{1}{2}\,m\,r^2\,\dot{\psi}^2,$$

als m de massa en r de straal van den cirkel is. Daar wij ons $\dot{\psi}$, m en r voor alle electronen gelijk denken, kunnen wij schrijven

$$2T_2 = D\,\dot{\psi}^2,$$

waarin

$$D = \Sigma\, m r^2$$

is, als het somteeken op alle circuleerende electronen betrekking heeft.

Het derde deel T_3 zal afhangen van de producten $\dot{\varphi}\,\dot{\psi}$, $\dot{\theta}\,\dot{\psi}$. Het is het bestaan van dit stuk, dat experimenteel aangetoond moet worden.

De berekening van T_3 eischt eenig meer overleg. Heeft een stoffelijk punt met de massa m twee snelheden v_1 en v_2 (vectoren), dan is de kinetische energie

$$\tfrac{1}{2} m v_1^2 + \tfrac{1}{2} m v_2^2 + m\,(v_1 \,.\, v_2) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (4)$$

Dit passen wij toe op ieder rondloopend electron. Dit zal bezitten de snelheid v_2, te danken aan zijn beweging in den cirkel, en de snelheid v_1, te danken aan de beweging van het geheele lichaam, waaraan het ook meedoet. De eerste twee stukken van (4) zijn in T_1 en T_2 begrepen. De snelheid v_1 kan ontbonden worden in de snelheden, die te danken zijn aan de wentelingen van het lichaam om OX, OY, OZ en ieder van deze wentelingen kan vervangen worden door een wenteling om een evenwijdige as door het middelpunt M van de baan van het electron en een translatie. Laten de bij de bedoelde wentelingen behoorende snelheden van het electron zijn v_{1a}, v_{1b} en v_{1c}. Het is duidelijk dat de laatste twee componenten loodrecht staan op v_2 en dus niets tot het scalaire produkt $(v_1 \,.\, v_2)$ bijdragen. Hetzelfde geldt van de component der translatiesnelheid, loodrecht op het vlak van dien cirkel. Wat een translatiesnelheid in dat vlak betreft, deze kan voor één electron een bijdrage tot $(v_1 \,.\, v_2)$ opleveren, maar men ziet gemakkelijk in, dat deze bijdragen, genomen voor de n electronen, die zich in eenzelfden cirkel bewegen, elkaar opheffen. De snelheden v_2 hebben nl. voor deze deeltjes dezelfde grootte, maar verschillende richtingen, die onder gelijke hoeken op elkaar volgen. De eenige component, die een bijdrage levert tot het scalaire produkt is v_{1a}, die steeds dezelfde richting als v_2 heeft. Daar de ontbondene van de hoeksnelheid van het lichaam om de as door M evenwijdig aan OX gelijk is aan $-\dot{\varphi}\,\sin\theta$, vinden wij voor $m(v_1 \,.\, v_2)$

$$-\,m r\dot{\psi} \,.\, r\dot{\varphi}\,\sin\theta.$$

Gesommeerd over alle rondloopende electronen geeft dit

$$-\,\dot{\psi}\dot{\varphi}\,\sin\theta \,.\, \Sigma\, m r^2 = -\,D\dot{\psi}\dot{\varphi}\,\sin\theta.$$

De geheele kinetische energie wordt dus:

$$T = \tfrac{1}{2}\{A\dot{\varphi}^2 \sin^2\theta + B\dot{\theta}^2 + C\dot{\varphi}^2\cos^2\theta + D\dot{\psi}^2 - 2D\dot{\psi}\dot{\varphi}\sin\theta\}$$

Schrijven wij $A + D$ in plaats van A dan wordt dit:

$$T = \tfrac{1}{2}\{A\dot{\varphi}^2\sin^2\theta + B\dot{\theta}^2 + C\dot{\varphi}^2\cos^2\theta + D(\dot{\psi} - \dot{\varphi}\sin\theta)^2\}$$

Hiernit volgt voor de kracht, die ψ tracht te vergrooten,

$$\Psi = \frac{d}{dt}\left(\frac{\partial T}{\partial \dot{\psi}}\right) - \frac{\partial T}{\partial \psi} = \frac{d}{dt}\Big\{D(\dot{\psi} - \dot{\varphi}\sin\theta)\Big\}.$$

Wij gaan uit van de veronderstelling, dat er geen krachten op de electronen werken, waardoor hun snelheid in hunne banen zou veranderen. Dan is

$$\Psi = 0, \quad \text{of} \quad \dot{\psi} - \dot{\varphi}\sin\theta = const. = \gamma \quad . \quad . \quad . \quad (5)$$

en vinden wij verder in plaats van (2)

$$\Theta = B\frac{d^2\theta}{dt^2} + (C-A)\dot{\varphi}^2\sin\theta\cos\theta + D\dot{\varphi}\gamma\cos\theta \quad . \quad . \quad . \quad (5a)$$

Wij zagen boven reeds, dat $C > A$ moet zijn.

In den stationairen toestand, waarin θ niet verandert, zal $\frac{d^2\theta}{dt^2} = 0$ zijn, zoodat bij afwezigheid van een koppel Θ, de hoek θ een constante waarde zal aannemen gegeven door

$$\sin\theta = -\frac{D}{C-A}\cdot\frac{\gamma}{\dot{\varphi}}.$$

Dezelfde formule vindt men door, eenigszins eenvoudiger te werk gaande, het moment der hoeveelheden van beweging, of wel de impulsmomenten in het oog te vatten. Wij moeten dan de volgende stelling toepassen. In een systeem heeft de verandering van het resulteerende impulsmoment steeds de richting van het moment van het koppel, dat deze verandering veroorzaakt.

Het eenige koppel, dat hier op het systeem werkt, komt voort uit de krachten, werkende aan de uiteinde van de OY-as, waardoor deze gedwongen wordt zich in een horizontaal vlak met de standvastige hoeksnelheid $\dot{\varphi}$ te bewegen. De as van dit koppel ligt in het vlak XOZ. Het lichaam bezit onafhankelijk van de magnetisatie impulsmomenten om zijn assen OX en OZ. Bovendien heeft het een magnetisch impulsmoment om OZ. Het totale impulsmoment zal dus in elk geval langs een zekere lijn OL in het vlak $Z'OX$ vallen. Viel nu deze resultante OL niet met OZ' samen, dan zou zij, om deze as draaiende, voortdurend van richting veranderen; de verandering van het impulsmoment zou daarbij steeds loodrecht op het vlak $Z'OL$ staan. Dit zou dan ook de richting der as van het

op het lichaam werkende koppel moeten zijn. Wij zagen echter boven, dat deze as *in* het vlak $Z'OX$ ligt. Hieruit volgt, dat OL met OZ' moet samenvallen.

De voorwaarde hiervoor is, dat het impulsmoment volgens OX, gedeeld door dat volgens OZ gelijk is aan $-\ tg\ \theta$. Dit geeft de formule:

$$\frac{D\,\dot{\psi} - A\,\dot{\varphi}\ sin\ \theta}{C\dot{q}\ cos\ \theta} = -\ tg\ \theta$$

of, als wij weer $A + D$ in plaats van A schrijven,

$$\frac{D\,(\dot{\psi} - \dot{\varphi}\ sin\ \theta) - A\,\dot{q}\ sin\ \theta}{C\dot{q}\ cos\ \theta} = -\ tg\ \theta,$$

waaruit volgt

$$sin\ \theta = -\frac{D}{C-A}\cdot\frac{\dot{\psi} - \dot{\varphi}\ sin\ \theta}{\dot{q}}$$

of, wanneer wij de door (5) gegeven waarde voor $\dot{\psi} - \dot{\varphi}\ sin\ \theta$ invoeren:

$$sin\ \theta = -\frac{D}{C-A}\cdot\frac{\gamma}{\dot{q}} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (6)$$

Om na te gaan of het experiment een waarneembare grootte van θ zal opleveren is het wenschelijk $sin\ \theta$ uit te drukken in praktisch te schatten grootheden. Daar D en $\dot{\psi}$ ons niet bekend zijn, zullen wij in plaats hiervan de magnetisatie I van het lichaam invoeren.

Wanneer O het oppervlak van een kringstroompje is, dan is het magnetisch moment ervan voor het geval, dat één electron erin rondloopt,

$$e\,O\,\frac{\dot{\psi}}{2\pi} = \tfrac{1}{2}\,e\dot{\psi}\,r^2.$$

Gesommeerd over alle rondloopende electronen wordt deze uitdrukking

$$I = \Sigma\ \tfrac{1}{2}\,e\dot{\psi}\,r^2 = \frac{e}{2m}\,\dot{\psi}\,\Sigma\,mr^2 = \frac{e}{2m}\,\dot{\psi}\,D.$$

Hieruit volgt

$$D\dot{\psi} = \frac{2m}{e}\,I$$

I is de magnetisatie, die het lichaam zou hebben voor het geval dat $\dot{q} = 0$, en $\theta = 0$. Wij kunnen gerust aannemen, dat deze waarde nauwelijks van die zal verschillen, welke de magnetisatie aanneemt, wanneer θ en $\dot{q}$ van nul verschillen. Wij schrijven dus:

$$D\gamma = \frac{2m}{e}\,I.$$

Dit gesubstitueerd in (6) geeft

$$\sin\theta = -\frac{2m}{e} I \cdot \frac{1}{C-A} \cdot \frac{1}{\dot{\varphi}} \quad , \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (7)$$

Uit deze formule zou volgen, dat men door C en A gelijk aan elkaar te maken een oneindig groote waarde voor $\sin\theta$ zou kunnen krijgen. Om een flinke waarde van de magnetisatie te krijgen zal men weliswaar een vrij lang staafje moeten nemen, maar men kan door geschikte aanbrenging van niet-ijzeren massa's het verschil $C-A$ zoo klein maken als men wil.

In werkelijkheid is dit ideëele geval niet te verwezenlijken. De voornaamste reden hiervan is, dat nimmer het ophangpunt met het zwaartepunt zal samenvallen, maar er steeds een kleinen afstand b.v. q van verwijderd zal zijn. In dit geval oefent de zwaartekracht wèl een koppel op het lichaam uit. Wanneer men $C-A = 0$ neemt en P het gewicht van het lichaam is, krijgt men nu in plaats van (5a)

$$-Pq\sin\theta = B\frac{d^2\theta}{dt^2} + D\dot{\varphi}\gamma\cos\theta \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (5b)$$

Hieruit volgt voor den stationairen toestand

$$tg\theta = -\frac{\dot{\varphi}}{Pq} D\gamma.$$

Voeren wij in:

$$D\gamma = \frac{2m}{e} I$$

en bovendien den slingertijd t van slingeringen om OY onder invloed van de zwaartekracht, zoodat

$$t^2 = 4\pi^2 \frac{B}{Pq},$$

dan vinden wij tenslotte

$$tg\theta = -\frac{2m}{e} I \cdot \frac{t^2\dot{\varphi}}{4\pi^2 B}.$$

Wij voeren voor een schatting de volgende waarden in, die alle gunstig gekozen zijn.

Dichtheid der verzadigingsmagnetisatie 1000.

$$I = 150, q = 100, t^2 = 10, B = 3, \frac{2m}{e} = 1{,}1 \cdot 10^{-7}.$$

Dan wordt

$$tg\theta = -0{,}00013,$$

waaruit wel blijkt, dat de afwijking niet, of althans zeer lastig zal zijn waar te nemen.

Chemistry. — "*Supersaturation and release of supersaturation.*" By Devendra Nath Bhattacharyya and Nilratan Dhar.

(Aangeboden door de Heeren Ernst Cohen en F. M. Jaeger).

The older literature on supersaturation, chiefly works of Gay Lussac [1]), Schweigger [2]), Ziz [3]), Thomson [4]), Ogden [5]), and others, abounds with evidences showing that the phenomenon is rather common.

But after that, the general idea of the chemists was that only few substances could form supersaturated solutions.

But now a days chemists have recognised again that the phenomenon is common. Thus Mendeléeff [Principles of Chemistry, English translation (1905), p. 93] states that salts which separate out with water of crystallisation and form several crystallohydrates yield supersaturated solutions with the greatest ease, and the phenomenon is much more common than was previously imagined. Ostwald has studied this case very thoroughly and is of opinion that this is very common. Tutton also mentions in his book, "Crystals" (p. 238) that supersaturation is a phenomenon of frequent occurrence.

But the reminiscence of the old idea is still unconsciously present in the popular mind. For demonstration experiments, sodium acetate, or sodium sulphate, or sodium thiosulphate is invariably taken. Also the idea is predominant that only hydrated salts can be easily supersaturated. Sodium chlorate is cited as a solitary example of an anhydrous salt capable of forming supersaturated solution. Again, no systematic work of a quantitative character is available in this direction. These led to the present investigation of showing the general tendency of almost all substances of forming supersaturated solutions.

At first qualitative experiments were done with varied substances. These were all performed in well cleaned, steamed test tubes fitted with similarly operated corks. The solution is boiled for a few minutes till all the particles of the substance on the side of the test

---

[1]) Ann. Chim. **87**, 225; Schw. **9**, 70; Ann. Chim. Phys. **11**, 301.

[2]) Schw. **9**, 79.

[3]) Schw. **15**, 160.
Ann. Phil. **19**, 169.

[4]) N. Ed. Phil. J. **13**, 309

tube have been dissolved away by the steam, the cork is immediately put in, and the hot solution, then, is glided over the side of the tube twice or thrice. The tube is then held under the tap and cooled down to the room temperature. The corks were always moist when they were inserted thus insuring against germ crystals being carried in that way. In open tubes the solution might evaporate and deposit minute crystals on the sides, which would then at once release the supersaturation.

But such things can hardly take place in this case, because the solution is in a partial vacuum saturated with water vapour. With ordinary amount of precaution many supersaturated solutions were prepared in this way which would not deposit crystals even when shaken vigorously.

Thus it has been found that tartaric acid, citric acid, magnesium sulphate, lead acetate, cobalt chloride, microcosmic salt, sodium formate, ammonium acetate, copper sulphate, borax form highly supersaturated solutions. In the case of tartaric and citric acids the supersaturated solution is very much viscous, and even on the addition of a small germ crystal of the acid, some time elapses before crystallisation takes place, because the velocity of crystallisation depends on the fluidity of the solution.

In the case of lead nitrate, barium nitrate, ammonium chloride, strontium chloride, barium chloride, manganese chloride, potassium ferrocyanide, potassium sulphate, zinc sulphate, nickel sulphate, cobalt sulphate, barium chlorate, sodium chlorate, sodium bromate, sodium nitrate, ammonium nitrate, ammonium oxalate, oxalic acid, the amount of supersaturation is not as extensive as in the case of the previously mentioned group.

The sparingly soluble organic acids, namely, salicylic, benzoic, hippuric, succinic, cinnamic, gallic, phthalic acids can be supersaturated. Substances like potassium chlorate, cadmium iodide, boric acid also admit of supersaturation. But in all these cases, the amount of substance held in excess though appreciable, is small.

Copper chloride and nickel chloride which are highly soluble, can form fairly supersaturated solutions, but the range of dilution in which they can exist as such in good stability, is rather limited.

Thus it is shown qualitatively that the phenomenon of supersaturation is perfectly general, and all sorts of substances, hydrated or anhydrous, sparingly soluble or highly soluble, can form supersaturated solutions.

Now, experiments of a quantitative character were undertaken with a series of substances. The experiments were conducted in the following way: A bulb was blown at one end of a tube of about 10 mm. diameter, and a portion towards the other end drawn out a little so as to form a constriction there. The tube was then very carefully washed and steamed to dissolve away any nuclei, carefully dried, and weighed. A weighed amount of the pure dry substance was introduced into it, a little water was added to it, and a supersaturated solution produced by properly adjusting the amount of the solvent by boiling. The solution was freely boiled so that every particle on the side of the tube passed into solution. The tube was then partially cooled under the tap, and carefully sealed at the constriction by means of a blow-pipe. The solution was then rolled over the stem of the bulb to mix with the condensed droplets of water there, and thus a homogeneous solution was obtained. The tube was then thoroughly cooled and placed in a quiet place with a thermometer to indicate the temperature. The drawn out portion of the tube was dried, and this weighed with the sealed bulb, gave the weight of water added.

To reach the maximum amount of supersaturation, which can be maintained under ordinary circumstances for an hour or so, the method of trial was adopted. The solution was often boiled a little and cooled down in tap water to see whether crystals appear immediately. By a little practice no difficulty was felt to judge in this way whether the solution would crystallise shortly or not. The tube was sealed when this stage was reached.

The time for which the solution remained supersaturated, as well as the temperature at which crystallisation set in were carefully observed.

The following table shows the experimental data. The solubility of the substance was obtained from Seidell's Solubilities of Inorganic and Organic substances. The solubilities were calculated as grams of anhydrous substances per 1 gram of water. The substances appear in the list in the order of their water of crystallisation, and of their solubility. The substances crystallised in all cases in 1 to 5 hours after the sealing of the tubes.

Besides these, some 30 tubes were sealed with solutions of less supersaturation. They were watched for 3 months, in which time very few crystallised.

From the above tables it will be seen that no perfectly general

Substance	Temp. in degrees centigrade.	Grams of substance calculated as anhydrous which is contained in 1 gram of water.	Grams of substance calculated as anhydrous which ought to have been contained in 1 gram of water for saturation.	No. of gram molecules of the anhydrous substance held in excess in 1 gram of water.
Benzoic acid (C_6H_5COOH)	28°.8	0.008	0.004	0.00003
$Ba(NO_3)_2$	26	0.152	0.106	0.00017
K_2SO_4	22	0.166	0.115	0.0003
NH_4Cl	22	0.450	0.380	0.0005
$NaBrO_3$	30	1.288	0.423	0.0054
$Pb(NO_3)_2$	27	0.983	0.605	0.0011
$(NH_4)_2SO_4$	23	0.806	0.761	0.00034
CdI_2	25	1.001	0.879	0.0005
$NaNO_3$	28.2	0.995	0.940	0.0006
$NaClO_3$	26.6	1.921	1.070	0.0079
Tartaric acid ($C_2H_2(OH)_2.(COOH)_2$)	22	3.37	1.46	0.0300
NH_4NO_3	26.5	2.939	2.224	0.0089
$BaClO_3 . H_2O$	26	0.570	0.387	0.0008
Oxalic acid ($(COOH)_2 . 2H_2O$)	25	0.237	0.113	0.0013
$BaCl_2 . 2H_2O$	23.8	0.448	0.268	0.0086
Lead Acetate ($Pb(C_2H_3O_2)_2 . 3H_2O$)	22	2.63	0.44	0.0067
$MnCl_2 . 4H_2O$	22	1.11	0.75	0.0028
$CuSO_4 . 5H_2O$	23	0.700	0.219	0.0030
$CoCl_2 . 6H_2O$	24.2	0.646	0.343	0.0023
$SrCl_2 . 6H_2O$	24	0.638	0.552	0.0054
$MgSO_4 . 7H_2O$	22	0.535	0.371	0.0013
$CoSO_4 . 7H_2O$	24	0.563	0.387	0.0011
$NiSO_4 . 7H_2O$	24	0.506	0.388	0.0006
$ZnSO_4 . 7H_2O$	23	0.691	0.565	0.0008
$Na_2B_4O_7 . 10H_2O$	24	0.649	0.031	0.00306
$K_2Al_2(SO)_4 . 24H_2O$	26.5	0.675	0.075	0.00116

deduction is obtainable; but the following facts are observable:

a. Hydrates easily form supersaturated solution.

b. Supersaturation is common in easily soluble substances.

c. Also the phenomenon is common in those substances, which easily form big well-defined crystals.

Physico-chemical Laboratory, Presidency College, Calcutta.

Chemistry. — "*Temperature-coefficient of conductivity in alcoholic solutions, and extension of* KOHLRAUSCH*'s hypothesis to alcoholic solutions.*" By DEVENDRA NATH BHATTACHARYYA and NILRATAN DHAR.

(Aangeboden door de Heeren ERNST COHEN en F. M. JAEGER.)

In a former paper[1]), the results of conductivity measurements of ten sodium salts in alcoholic solutions were published. The measurements were carried out at three temperatures, and in this paper the values of the temperature coefficient of conductivity are calculated and some deductions made from the results.

If we suppose that the conductivity increases proportionally with the temperature, i. e. the conductivity is a linear function of the temperature, we find the following values for the temperature coefficient of conductivity of the ten sodium salts in alcoholic solutions investigated:

Salt	Temperature-coefficient between 0° and 5° C.	Temperature-coefficient between 0° and 30° C.	Dilution
I. $NaClO_3$	0.018	0.027	1774.332
II. NaCl	0.016	0.026	1623.888
III. $NaNO_3$	0.019	0.026	1180.694
IV. $NaNO_2$	0.024	0.027	1916.937
V. NaCNS	0.022	0.028	2208.451
VI. Na_2PtCl_6	0.015	0.020	4236.345
VII. Sodium propionate	0.023	0.024	993.517
VIII. Sodium butyrate	0.027	0.025	1320.672
IX. Sodium benzoate	0.015	0.024	685.179
X. Sodium Salicylate	0.013	0.023	1306.449

[1]) Zeitschr. für anorg. Chemie **82**, 357 (1913).

It is evident from the above table that in all cases the value of the temperature coefficient is about 0.024. Now, from the researches of Bouty [1]) it is seen that the temperature coefficient of fluidity of alcohol is about 0.024 per degree centigrade. Thus for almost all the salts studied, the temperature coefficient of conductivity in alcoholic solutions is equal to the temperature coefficient of fluidity of the solutions: because the solutions being very dilute, their viscosities are practically identical to that of the pure solvent, namely alcohol.

From a consideration of equal effect of temperature on the conductivity and fluidity of aqueous electrolytic solutions of pure water, Kohlrausch [2]) presents the hypothesis that, round every ion, and moving along with it, there is an atmosphere of the solvent whose dimension is determined by the individual characteristics of the ion; and the electrolytic resistance of an ion is a frictional resistance which increases with the extension of the atmosphere, the direct action between the ion and the outer portion of the solvent diminishing as the atmosphere becomes of greater thickness. This hypothesis is in agreement with the fact that the most sluggish ions have the temperature coefficient of resistance very like the temperature coefficient of viscosity of the solvent. The hypothesis is in further agreement with the circumstance that the temperature formula for the mobility of the ions shows in all cases a convergence towards the zero value between $-35°$ C. and $-41°$ C., the zero value of the fluidity of water being reached at $-34°$ C.

From our work it is evident that the same hypothesis may be applied equally in alcoholic solutions. The electrolyte binds with it a few molecules of the solvent, the alcohol, which forms an atmosphere round it, and it moves through the solution with this alcoholic atmosphere surrounding it. The frictional resistance it meets, is not the frictional resistance between the ions and the solvent alcohol, but it is the frictional resistance of the alcoholic atmosphere round the ions against the solvent molecules.

Chemical Laboratory,
Presidency College, Calcutta.

---

[1]) Jour. de Physique (2). 3, 351 (1884).

[2]) Proc. Roy. Soc. 1903, **71**, 338.

Chemistry. — *"Velocity of ions at 0° C."* By DEVENDRA NATH BHATTACHARYYA and NILRATAN DHAR.

(Aangeboden door de Heeren ERNST COHEN en F. M. JAEGER).

From time to time attempts have been made to determine accurately the mobilities of ions at 0°. But there is no systematic work in this line; only isolated cases have been investigated. Even the velocity of hydrion at 0° is uncertain. An exact idea of our very much incomplete knowledge would be obtained from the following summary of the work previously done.

WOOD [1]) was the first investigator in this line. He determined the molecular conductivities of sodium chloride, potassium chloride, dichloracetic acid, and trichloracetic acid at 0°, and at various dilutions. But his measurements are inaccurate as will be shown subsequently. ARCHIBALD [2]), BARNES [3]) and KOHLRAUSCH [4]) also studied some electrolytes. WHETHAM [5]) accurately determined the conductivities of some electrolytes at 0°; but he did not attempt in deducing the velocities of individual ions at 0° from his measurements. KAHLENBERG [6]), and JONES and his pupils [7]) also studied some cases, but their measurements are not accurate. The measurements of NOYES and COOLIDGE [8]) agreed with those of WHETHAM. Evidently no systematic work is done in this line.

The ionic mobilities of various ions are fairly accurately known at 18° or at 25° (NOYES and FALK — J. Amer. Chem. Soc. **33** (1911), 1436). But the value for hydrion (H°) is not exactly certain even at 18° or 25°. OSTWALD [9]) first used the value 342 at 25°, and then raised it to 347 in Lehrbuch der Chemie 1893, **2**, 675. KOHLRAUSCH's [10]) provisional value was 318 at 18° or 352 at 25°. Until recently, these values were accepted. NOYES [11]), and then NOYES and SAMMET [12]) obtained the unexpectedly high value of 365 at 25°. ROTH-

[1]) Phil. Mag. 1896 (5) XLI, 117.
[2]) Trans. Nov. Sco. Inst. Sci X, 33, 1898.
[3]) ibid X, 139, 1899.
[4]) Ann. Phys. Chem. 1898, **66**, 785–825.
[5]) Phil. Trans. 1900.
Proc. Roy. Soc. **71**, 334 (1903).
[6]) Journal. Phys. Chem. **5**, 339 (1901).
[7]) Amer. Chem. Journ. **25**, 349 (1901); **26**, 428 (1901); **34**, 557 (1905).
[8]) Carnegie Institution Publications **63**, 47 (1907).
[9]) Zeit. Phys. Chem. 1888, **2**, 842.
[10]) Leitvermögen der Elektrolyte pp. 107–110, 200.
[11]) Zeit. Phys. Chem. 1901, **36**, 63–83.
[12]) Zeit. Phys. Chem. 1903, **43**, 49.

MUND and DRUCKER [1]) suggested the value 338 at 25°; and then DRUCKER [2]) used the value 312 at 18° and 345 at 25°. Again, DRUCKER [3]), GOODWIN and HASKELL [4]), and WHETHAM [5]), by combining their molecular conductivity measurements with the transference ratios obtained by JAHN and his pupils, and TOWER deduced the mean value for hydrion equal to 313 at 18° or 346 at 25°. KOHLRAUSCH [6]) again, and JAHN and his pupils [7]), declared the most probable value of hydrion to be 315 at 18° or 348 at 25°. GORKE [8]) obtained the value 353 at 25° from measurements of picric acid. NOYES and KATO [9]) came to the value 315 at 18° or 348 at 25° from migration ratios of nitric and hydrochloric acids. DRUCKER and KISNJAIR [10]) again gave the value 313 at 18° or 346 at 25°. It would be quite evident from these that the value for hydrion is far from being correctly known.

Now, by applying KOHLRAUSCH's formula for the temperature coefficient of mobility we can get the values of ions at 0° from the values given at 18 or 25°. But this empirical formula holds good with rigidity in the neighbourhood of 18°; so results deduced at 0° are rather uncertain. Moreover KOHLRAUSCH himself has changed these values of temperature coefficients many times. For comparison, are added below the tables (see p. 416) of temperature coefficients (α) as published by KOHLRAUSCH [11]) in 1901, and 1908.

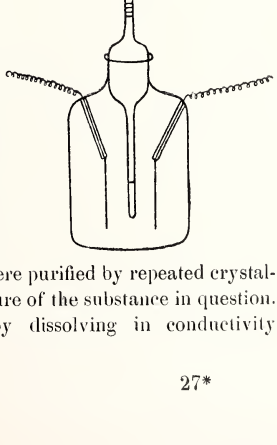
Thus extrapolation to 0° is rather uncertain. With a view to determine exactly the ionic velocities at 0°, this investigation was undertaken. NOYES and FALK [12]) have given very accurate tables collected from the work of numerous investigators for the transference numbers of various substances at almost infinite dilution and at 0°. From the molecular conductivity determination at 0°, the sum of the ionic velocities at 0° is obtained (since $\mu\infty = u + v$), and $\frac{u}{v}$ is taken from NOYES and FALK's tables; thus u and v are obtained.

[1]) Zeit. Phys. Chem. 1903, **46**, 827.
[2]) Zeit. Phys. Chem. 1904, **49**, 563.
[3]) Zeit. Elektrochem. 1907, **13**, 81.
[4]) Proc. Amer. Acad. 1904, **40**, 399.
[5]) Zeit. Phys. Chem. 1906, **55**, 200.
[6]) Zeit. Elektrochem. 1907, **13**, 333.
[7]) Zeit. Phys. Chem. 1907, **58**, 641.
[8]) Zeit. Phys. Chem. 1908, **61**, 495.
[9]) Zeit. Phys. Chem. 1908, **62**, 420.
[10]) Zeit. Phys. Chem. 1908, **62**, 731.
[11]) Sitzungsber. d. Berl. Akad. 1901, 1026; 1902, 572; Proc. Roy. Soc. **71**, 338 (1903). Zeit. Elektrochem. **14** (1908), 129.
[12]) loc. cit.

Ions	1901 z_{18}	1908 z_{18}
Li°	+ 0.0261	+ 0.0265
Na°	+ 0.0245	+ 0.0244
K°	+ 0.0220	+ 0.0217
Rl°	+ 0.0217	+ 0.0214
Ag°	+ 0.0231	+ 0.0229
H°	+ 0.0154	+ 0.0154
Cl'	+ 0.0215	+ 0.0216
F'	+ 0.0232	+ 0.0238
I'	+ 0.0206	+ 0.0213

The water used in these experiments was carefully purified by JONES and MACKAY's [1]) method, and collected in wellsteamed resistance glass vessels. Freshly purified water was used in all experiments. The conductivity of the water used varied from 4×10^{-6} to 5×10^{-6} at 0°.

The measurements were carried out by the alternating current-telephone method in a closed well platinised cell, with a thermometer tightly fitting its mouth. In our hot and moist climate, moisture condenses in the interior of vessels surrounded with ice; so there is the danger of dilution of the solutions in open mouth cells; but this difficulty is removed by having closed vessel for putting in solution. The bath was of pure melting ice.



The temperature as indicated by the thermometer was kept constant for nearly half an hour, and then readings were taken. The cell was now taken out of the bath and made to attain the ordinary laboratory temperature, and diluted with calibrated standard pipettes.

MERCK's chemically pure substances were purified by repeated crystallisation and dried according to the nature of the substance in question.

Hydrochloric acid was prepared by dissolving in conductivity

[1]) Zeit. Phys. Chem. **22**, 237, (1897).

water hydrochloric acid gas evolved out of the ordinary pure concentrated hydrochloric acid.

Concentrations of solutions were obtained in most cases by volumetric method, and the results were mostly checked by the concentrations obtained from the weights of the salts dissolved.

The following tables give the values of the molecular conductivities obtained:

I. *Hydrochloric acid.*

Dilution	Molecular conductivity μ_v
31.963	237.0
63.926	259.8
127.852	231.5
255.704	262.9
511.408	263.8
1022.816	264.2
2045.632	264.3
4091.264	264.4

Thus μ_∞ obtained = 264.4.
The value of μ_∞ calculated with KOHLRAUSCH's ionic velocities and temperature coefficients = 265.8.

II. *Ammonium Chloride.*

Dilution	μ_v
9.984	66.5
19.968	73.8
39.936	75.3
79.872	76.0
159.744	78.4
319.488	79.2
638.976	79.7
1277.952	79.9
2555.904	80.0

Thus μ_∞ obtained = 80.0
μ_∞ calculated from KOHLRAUSCH's data = 81.7.

III. *Lithium Chloride.*

Dilution	μ_v
7.437	47.0
14.874	53.2
29.748	55.6
59.496	57.5
118.992	59.2
237.984	59.7
475.968	59.9
951.936	60.1
1903.872	60.1

μ_∞ obtained = 60.1
μ_∞ calculated from KOHLRAUSCH's data = 60.5.

IV. *Strontium Chloride.*

Equivalent dilution	Equivalent μ_v
19.576	53.2
39.152	61.3
78.304	64.0
156.608	66.0
313.216	66.7
626.432	68.8
1252.864	70.7
2505.728	71.9
5011.456	72.3

μ_∞ is taken to be 72.5
μ_∞ calculated from KOHLRAUSCH's data = 73.1.

V. *Magnesium Chloride.*

Equivalent dilution	Equivalent μ_v
30.396	58.8
60.792	59.5
121.584	60.5
243.168	62.3
486.336	64.0
972.672	65.3
1945.344	66.1
3890.688	66.4

μ_∞ is taken to be 66.6
μ_∞ calculated from KOHLRAUSCH's data = 68.3

VI. *Ammonium Nitrate.*

Dilution	μ_v
30.231	77.7
60.462	78.6
120.924	79.2
241.848	79.7
483.696	80.0
967.392	80.2
1934.784	80.2
3869.568	80.3

μ_∞ obtained = 80.3
μ_∞ calculated from KOHLRAUSCH's data = 80.3

VII. *Sodium Nitrate.*

Dilution	μ_v
22.277	62.6
44.554	63.7
89.108	65.1
178.216	65.8
356.432	66.0
712.864	66.5
1425.728	66.8
2851.456	66.9

μ_∞ obtained = 66.9
μ_∞ calculated from KOHLRAUSCH's data = 66.1

VIII. *Potassium Nitrate.*

Dilution	μ_v
39.068	78.4
78.136	80.3
156.272	81.3
312.544	82.5
625.088	83.0
1250.176	83.2
2500.352	83.3
5000.704	83.4

μ_∞ obtained = 83.4
μ_∞ calculated from KOHLRAUSCH's data = 81.1

IX. *Ammonium Sulphate.*

Equivalent dilution	Equivalent μ_v
53.633	73.5
107.267	76.7
214.534	79.2
429.068	80.6
858.136	81.3
1716.272	81.6
3432.544	81.7

μ_∞ taken to be 81.8
μ_∞ calculated from KOHLRAUSCH's data = 82.4.

X. *Potassium Sulphate.*

Equivalent dilution	Equivalent μ_v
33.156	72.9
66.312	75.7
132.624	79.0
265.248	81.9
530.496	83.5
1060.992	84.0
2121.984	84.2

μ_∞ taken to be 84.4
μ_∞ calculated from KOHLRAUSCH's data = 83.2.

XI. *Sodium Sulphate.*

Equivalent dilution	Equivalent conductivity
17.325	55.9
34.651	58.2
69.302	61.6
138.604	63.8
277.208	65.9
554.416	67.1
1108.832	67.9
2217.664	68.1
4435.328	68.2

μ_∞ obtained = 68.2
μ_∞ calculated from KOHLRAUSCH's data = 68.3.

XII. *Calcium Sulphate.*

Equivalent dilution	Equivalent μ_v
467.913	63.3
935.826	67.7
1871.652	71.0
3743.304	71.7

μ_∞ is taken to be 72.

XIII. *Magnesium Bromide.*

Equivalent dilution	Equivalent μ_v
44.182	59.3
88.365	61.8
176.730	63.7
353.460	65.1
706.920	66.1
1413.840	66.9
2827.680	67.3

μ_∞ is taken to be 67.5
μ_∞ calculated from KOHLRAUSCH's data = 69.3

XIV. *Calcium Bromide.*

Equivalent dilution	Equivalent μ_v
21.333	62.7
42.667	65.0
85.334	66.8
170.668	68.4
341.336	69.5
682.672	70.4
1365.344	71.0
2730.688	71.2

μ_∞ obtained = 71.2

Now, NOYES and FALK [1]) give the cation transference numbers for HCl and NH_4Cl at 0° at almost infinite dilution as 0.847 and 0.490 respectively. By using these values, the ionic velocities are calculated from μ_∞ determinations for HCl and NH_4Cl. Thus,

Substance		Cation transport number	Ionic velocities
HCl	264.4	0.847	$H^{\cdot}$ 223.9 Cl' 40.5
NH_4Cl	80.0	0.490	$NH_4^{\cdot}$ 39.2 Cl' 40.8

Now, the ionic velocity of Cl' is taken as 40.8 as the more accurate figure, and from it the following ionic velocities are deduced by applying KOHLRAUSCH's law $\mu_\infty = u + v$

Substance	Equivalent μ_∞	Ionic velocities
Li Cl	60.5	$Li^{\cdot} = 19.3$
$SrCl_2$	72.5	$\frac{1}{2}Sr^{\cdot\cdot} = 31.7$
$MgCl_2$	66.6	$\frac{1}{2}Mg^{\cdot\cdot} = 25.8$

Again, by using these values, other ionic velocities are calculated as is shown in the following table:

[1]) Loc. cit.

Substance	Equivalent μ_∞	Known ionic velocities	Required ionic velocities by difference from μ_∞	Remarks
$(NH_4)_2SO_4$	81.8	$NH_4^{\cdot} = 39.2$	$^1/_2\,SO_4'' = 42.6$	
Na_2SO_4	68.2	$^1/_2\,SO_4'' = 42.6$	$Na^{\cdot} = 25.6$	
K_2SO_4	84.4	$^1/_2\,SO_4'' = 42.6$	$K^{\cdot} = 41.8$	
$CaSO_4$	72.0	$^1/_2\,SO_4'' = 42.6$	$^1/_2\,Ca'' = 29.4$	
NH_4NO_3	80.3	$NH_4^{\cdot} = 39.2$	$NO_3' = 41.1$	
$NaNO_3$	66.9	$Na^{\cdot} = 25.6$	$NO_3' = 41.3$	$NO_3' = 41.1$ from NH_4NO_3
KNO_3	83.4	$NO_3' = 41.3$	$K^{\cdot} = 42.1$	$K^{\cdot} = 41.8$ from K_2SO_4
$MgBr_2$	67.5	$^1/_2\,Mg'' = 25.8$	$Br' = 41.7$	
$CaBr_2$	71.2	$Br' = 41.7$	$^1/_2\,Ca'' = 29.5$	$^1/_2\,Ca'' = 29.4$ from $CaSO_4$
$BaBr_2$				

It would be noticed from the column headed "Remarks" that in no case have ionic velocities differed by more than 0.3, as obtained from different sources.

Below, is added a comparative table of the ionic velocities as obtained by this direct method, and as obtained from KOHLRAUSCH's table[1]) by calculating with his temperature coefficients:

Ions	Velocities at 0° C. as obtained directly	Velocities as calculated with temp. coefficients.
$H^{\cdot}$	223.9	224.3
$NH_4^{\cdot}$	39.2	40.2
$Li^{\cdot}$	19.3	19.0
$Na^{\cdot}$	25.6	26.0
$K^{\cdot}$	42.1	40.9
$^1/_2\,Ca''$	29.5	X
$^1/_2\,Sr''$	31.7	31.6
$^1/_2\,Mg''$	25.8	26.8
Cl'	40.8	41.5
NO'_3	41.3	40.1
Br'	41.7	42.5
$^1/_2\,SO''_4$	42.6	42.2

[1]) Loc. cit.

Evidently then, the temperature coefficients of KOHLRAUSCH can not be relied on to obtain accurate values at 0° C.

WOOD [1]) has given the following values for μ_∞ at 0°: for KCl = 77.8, for NaCl = 65.0, for dichloracetic acid = 227.0, for trichloracetic acid = 224.7. Thus from the values obtained by me it is seen that his values for KCl and NaCl are a little too low, whilst his values for the acids are very much too low, since the most probable value of H° is 223.9.

JOHNSTON'S [2]) rough estimation of the value of H° at 0° = 240 is also far from being correct.

NOYES and STEWART [3]) have deduced values for H° in an indirect way which can hardly be relied on. Whilst from data for HCl they obtained the velocity for H° at 0° = 224, they, at the same time obtained, by considering H_2SO_4 in the same way the value 235 at 0°.

NOYES and COOLIDGE [4]) give 81.4 as the value of μ_∞ for KCl at 0°; but it is a little too low.

JONES and WEST [5]) have given μ_∞ at 0° for $NH_4Cl = 74.84$; evidently it is too low.

JONES and CALDWELL [6]) give the value for ammonium nitrate = 78.0, which is a value a little too low.

KAHLENBERG [7]) obtains for strontium nitrate the value 66.1. Evidently it is too low, since the correct value would be about 31.7 + 41.3 = 73 (loc. cit).

HILL and SIRCAR [8]) take a very high value for H° at 0°. They write: For μ_∞ in the case of hydrogen fluoride, we have taken the number 364 at 18° and 325 at 0°. The first number is derived from the ionic conductivities at 18° which are 318 for the hydrogen ion and 46.6 for the fluorine ion. The second number is derived from the following data:

"OSTWALD gives 325 as the ionic conductivity of the hydrogen ion at 25°; at 18° the value is 318 (KOHLRAUSCH and v. STEINWEHR, Sitz.-ber. Berlin. Akad. 1902), being a fall of one unit per degree. Hence at 0° the value would be approximately 300. Correcting the ionic conductivity of fluorine for temperature, the temperature coefficient being 0.0238, we get the value at 0° = 26.6. The sum

[1]) Loc. cit.
[2]) J. Amer. Chem. Soc. **31**, 1015 (1909).
[3]) J. Amer. Chem. Soc. **32**, (1910), 1140—1141.
[4]) Carnegie Institution Publications 63, 47 (1907).
[5]) Amer. Chem. Jour. **34**, 557 (1905).
[6]) Amer. Chem. Jour. **25**, 349 (1901).
[7]) Jour. Phys. Chem. **5**, 339 (1901).
[8]) Proc. Roy. Soc. Vol. **83** A, p. 130.

of these ionic conductivities is 326. This number may be derived in another way. H. E. Jones gives 380 as the limiting value for H F at 25°. The value as calculated above for 18° is 364. The difference per degree is 2.3 units, hence the value at 0° is 324. The approximate correctness of the number 325 is shown by the fact that if we assume the amount of dissociation to be little affected by temperature, at any rate in the more concentrated solutions, we get $\alpha = \frac{\mu_v^{0°}}{\mu_\infty^{0°}} = \frac{\mu_v^{18°}}{\mu_\infty^{18°}}$. Substituting 0.0576 for α and 18.30 for μ_v wich is the value for the acid of 29.83 %, we get $\mu_\infty = 318$ (at 0°).

"The temperature coefficient for H at 18° is about 0.0153. If this is used to calculate the limiting value for the hydrogen ion at 0°, the number for $\mu_\infty^{0°}$ becomes very much lower than any of these 3 numbers given above, and as a coefficient is only correct in the neighbourhood of 18° we discard this method of calculating."

It is evident that Hill and Sircar have calculated μ_∞ at 0° for H F assuming a very high value for H°. Their value for H° at 0° is about 100 units higher than the value obtained in this investigation in the direct way. Consequently all their calculations for the degree of dissociation of H F with this value for H° are not reliable.

Chemical Laboratory,
Presidency College, Calcutta.

Chemistry. — "*Properties of elements and the periodic system*". By Nilratan Dhar.

(Aangeboden door de Heeren Ernst Cohen en F. M. Jaeger).

In a former paper (Dhar Zeit. Elektro-Chem. (1913) it has been shown that the heats of ionisation of elements and the temperature coefficient of mobility of ions are periodic functions of their atomic weights. In this paper it will be shown that some other properties are also periodic functions of their atomic weights.

Surface tension, capillary rise etc.

The surface tension of liquids being an important property has been investigated by various workers. There are several methods of determining the value of the surface tension of liquids, the most important ones are (1) the rise in a capillary tube, (2) measurements

of bubbles and drops by Quincke, Magie and Wilberforce, (3) determination by means of ripples (Lord Rayleigh Phil. Mag. XXX p. 386), (4) Lenard's (Wied. Ann. XXX p. 209) method of determination by oscillations of a spherical drop of liquid, (5) determination by the size of drops (Rayleigh Phil. Mog. **48**, p. 321) (6) Wilhelmy's method of measuring the downward pull exerted by a liquid on a thin plate of glass or metal partly immersed in the liquid, (7) Jaeger's method of measuring the least pressure which will force bubbles of air from the narrow orifice of a capillary tube dipping into the liquid, (8) by measuring the pull required to drag a plate of known area away from the surface of a liquid etc.

Besides (γ) the surface tension, another constant is sometimes employed; it is called specific cohesion, and is usually denoted by a^2. The relation between a^2 and (γ) is expressed as follows: $a^2 = \frac{2\gamma}{d}$ = specific cohesion, where d = density of the liquid, whence since $(\gamma) = {}^1/_2\, r\, h\, d$ (where r = radius of the capillary tube, h = = rise in the tube), it is seen that the specific cohesion is measured by the height to which a liquid rises in a capillary tube of unit radius.

Walden [Zeit. Phys. Chem. **65**, 129, 257 (1908)] has recently found that specific cohesion may be applied in another way to estimate the degree of association of both liquids and solids. A comparison of the experimental data showed the relationship

$$\frac{T_\tau}{a^2{}_\tau} = \text{constant} = 17.9$$

where T_τ is the latent heat of vaporisation at a boiling point and $a^2{}_\tau$, the specific cohesion at the same temperature. Combining this expression with Trouton's rule, we see that the molecular cohesion of a liquid at its boiling point is proportional to the boiling temperature expressed on the absolute scale. This relation holds only for non-associated liquids.

Moreover Walden points out that if substances are in corresponding states at their melting points, there would be a similar relation between the latent heat of fusion and the specific cohesion at the melting point.

The specific cohesion of fused metals and salts has been investigated by Quincke in a very thorough manner. The measurements were obtained from the weight of falling drops of a liquid, or from the curvature of flat drops of the solidified material.

It was found (Pogg. Ann. **135**, 643, 1868) that all salts and metals and some organic substances near their melting points have

specific cohesions which are simple multiples of the constant number 4.3. For various reasons it seems clear that these relations are only apparent. In the first place, the divergence from the constant is in many cases considerable.

Moreover there are errors of experiment [cf. Meyer. Wied. Ann. **54**, 415 (1895); Lohnstein. ibid. **54**, 722 (1895) etc]. Under the stress of criticism (ibid, **53**, 1070 (1894), **61**, 267 (1897)), Quincke somewhat modified his views.

It has now been found out that the specific cohesion of elements is a periodic function of their atomic weights.

The following data are collected from the works of various investi-

Name of elements.	Specific Cohesion.
Sb	7.635
Pb	8.339
Br	3.895
Cd	16.84
F	25.81
K	85.74
Cu	14.44
Na	52.97
Pd	25.26
P	4.475
Pt	17.88
Hg	8.234
S	4.28
Se	3.42
Ag	15.94
Bi	8.019
Zn	24.05
Sn	16.75
Cl	4.176
O	3.018
N	2.541

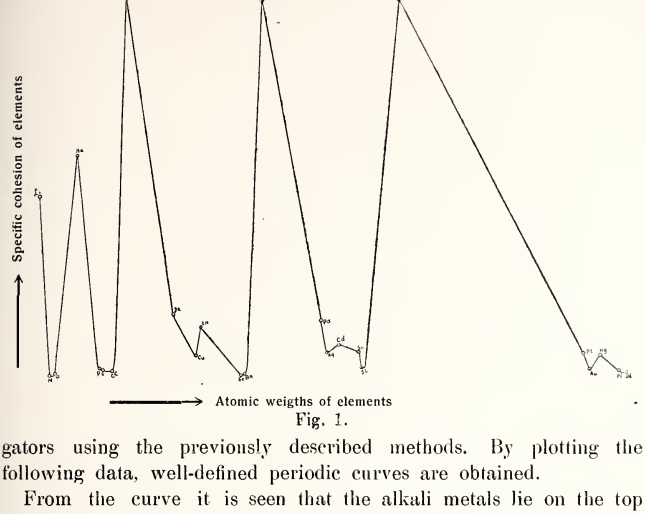


Fig. 1.

gators using the previously described methods. By plotting the following data, well-defined periodic curves are obtained.

From the curve it is seen that the alkali metals lie on the top most points, whilst Zn,Cd and Hg lie on a straight line on the descending portion of the curve. P, As, Sb, and Bi occupy similar positions in the minima.

Temperature coefficient of electric conductivity of elements.

The reciprocal of the resistance of a conductor is called its conductivity. Thus if S is the conductivity of a wire, OHM's law is expressed by $C = SE$. In the same way the specific conductivity is the reciprocal of the specific resistance and is connected with the conductivity by the relation $S = ms/l$, where l is the length and s the crosssection; the conductivity is directly proportional to the cross section and inversely proportional to the length.

In the case of pure metals the specific conductivity always decreases with increase of temperature. DEWAR and FLEMING have shown that at absolute zero the resistance of all pure metals approximates to zero. As a result it has been found that if R_t is the resistance of a platinum wire at the temperature $t°$ C. on the air thermometer and R_0 is the resistanee at a temperature of 0° C., then the connection between these quantities can be expressed by an equation of the form

$$R_t/R_0 = 1 + \alpha t + \beta t^2.$$

In the expression α and β are constants which vary very slightly from one specimen of wire to another. The value of these constants

is determined by measuring the resistance of the wire at three known temperatures. Just as KOHLRAUSCH has shown that the effect of temperature on the conductivity of a solution is very nearly linear, so over comparatively small ranges of temperature the increase of resistance of pure metals is very nearly proportional to the increase in temperature. Hence if R_0 is the resistance at a standard temperature, say 0° C. and R_t the resistance at a temperature t, then we may express the relation between R_0 and R_t by an expression of the form $R_t = R_0(1+\alpha t)$, where $\alpha = 0.00366$. There are distinct variations in the value of α, from one element to another.

It has now been observed that the temperature coefficient of electric conductivity of elements is distinctly a periodic property of the elements.

By plotting the values of the temperature coefficients given in LANDOLT and BÖRNSTEIN'S tables well marked periodic curves are obtained.

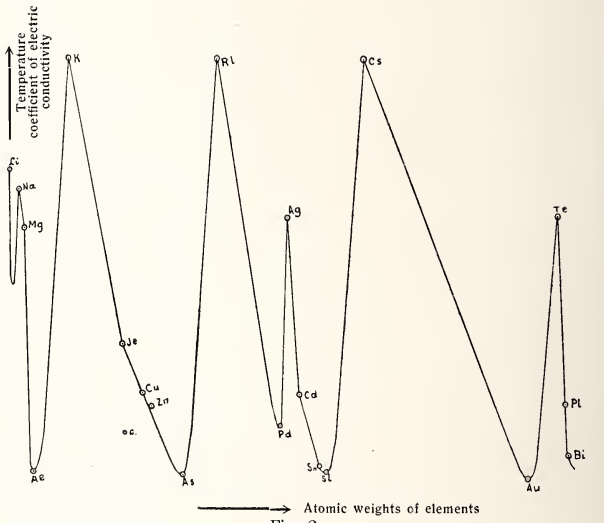


Fig. 2.

Elements of the same group lie very nearly on a straight line and occupy similar positions on the curve.

This curve resembles the one that is obtained by plotting the temperature coefficient of ionic mobility of elements (cf. DHAR loc. cit.).

Temperature coefficient of conductivity of heat.

The change of thermal conduction with temperature was noticed by Forbes [Phil. Trans. Roy. Soc. Edin. Vol. **33** (1862), p. 133]. Generally there is a decrease of conductivity with increase of temperature and as a similar decrease takes place in the electric conductivity of metals, it was supposed by Forbes that in general the thermal conductivities of metals like their electric, diminished with rise of temperature.

Wiedemann and Franz [Pogg. Ann. **89**, (1853), 497] appeared to show that there is some connection between conducting power for heat and for electricity.

For the metals were found not only to follow the same order for the two conductivities but in many cases the numbers bore nearly the same ratio to each other.

More recent work has confirmed this supposition. The following are some of the values for metals of the ratio of the thermal conductivity and the electrical conductivity or k/c at 18° C. as determined by Jaeger and Diesselhorst [Phys. Tech. Reichsanstalt Wiss. Abh. 3, (1900)], together with the themperature coefficient of the ratio.

	$10-10\,\frac{K}{c}$	Temp. coeff.
Cu	6.65	0.0039
Ag	6.86	0.0037
Au	7.09	0.0037
Zn	6.72	0.0038
Cd	7.06	0.0037
Pb	7.15	0.0040
Sn	7.35	0.0034

The electron theory of conduction for heat and for electricity gives an explanation of the connection between the two quantities.

According to that theory the ratio should be proportional to the absolute temperature i. e. should have a temp. coeff. 0.00367 and at 0° C., its value should be 6.3×10^{10}. The temperature coefficient of heat conductivity has been determined by Lorenz [Wied. Ann. **13**, 422, 582 (1881)], Stewart [Proc. Roy. Soc. **53**, 151 (1893), Lees (Phil. Trans. A. **183**, 481 (1892)] etc.

But the data of only a few elements are available, so it is impossible to obtain a curve with the insufficient data, which at present

we can have. It has already been found that the conductivity of heat and electricity is a periodic function of the atomic weights of elements and now it is seen that the temperature coefficient of electric conductivity of metals is also a periodic function of the atomic weights and as the two properties, as has been already observed, are very much related, it seems very probable that the temperature coefficient of the conductivity of heat of elements would also be a periodic function of their atomic weights.

Torsional rigidity, YOUNG's *modulus and their temperature coefficients.*

The following table is obtained from LANDOLT and BÖRNSTEIN's

Metals	E	Δ_1	T	Δ_2
Al	6570	21.3	2580	24.7
Pb	1493	—	550	78.7
Cd	7070	—	2450	46.7
Cs	—	—	—	180
Fe	18347	2.25	7337	3.04
Au	7580	—	2850	3.01
K	—	—	—	150
Cu	9897	3.63	3967	4.49
Li	—	—	—	120
Mg	4260	—	1710	30 2
Na	—	—	—	130
Ni	20300	2.46	7820	3.28
Pd	11284	1.98	4613	2.7
Pt	16029	0.73	6594	1.78
Rb	—	—	—	170
Ag	7790	7.65	2960	8.21
Bi	3190	—	1240	—
Zn	10300	—	3880	—
Sn	5410	—	1730	82

Tabellen. E represents the YOUNG's modulus, Δ_1 its temperature coefficient. T indicates the values of torsional rigidity and Δ_2 its temperature coefficient

From the above table it is seen that in these properties also there are distinct indications of periodicity. The transitional elements Fe and Ni have practically equal values for these properties.

As the atomic weight of elements in the same periodic group increases the value for YOUNG's modulus and torsional rigidity decreases. In the sub group *B* of the first group of periodic classification (Cu, Ag, Au), gold having the highest atomic weight has the smallest values for YOUNG's modulus and torsional rigidity. Similar are the behaviours of zinc, cadmium, tin and lead.

Sufficient data are available in the case of the temperature coefficient of torsional rigidity and hence distinct periodic curves are obtained; the alkali metals, Li, K, Na, Rb and Cs lie on the topmost points whilst copper, silver and gold lie on a straight line on the minima.

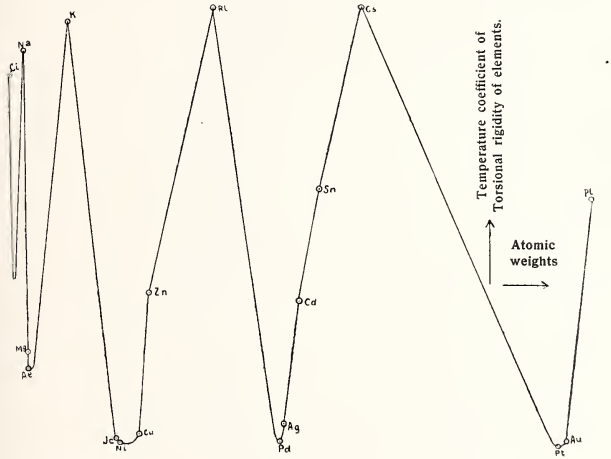


Fig. 3.

Specific heat. During recent years the determination of specific heats of substances at low temperatures was attracting the attention of numerous investigators.

RICHARDS and JACKSON (Zeit. Phys. Chem, 1910. **70,** 414) have carefully determined the specific heats of various elements between $-188°$ and $+20°$. From their experimental data, they come to the conclusion that the atomic heats of various elements between the above range of temperature conform approximately to DULONG and PETIT's law, the value of the constant being 5.3. *There are*

certain deviations and these show distinct periodicity, the general tendency being towards increasing atomic heat with increasing atomic weight.

Schimpf (Zeit. Phys. Chem. 1910. **71,** 257) has determined the specific heats of many elements at various temperatures (e.g. —**150°**, —100°, —50° etc.).

From his work he concludes that the atomic heats diverge in a marked way as the temperature falls, whilst conversely a rise of temperature produces, as is well known, a marked convergence towards a fixed value for all elements.

Evidently, it is seen from the above investigations, that there are distinct indications showing the period nature of atomic heats at low temperatures.

Very recently a decided advance in this direction was made by Dewar [Proc. Roy. Soc. A. Vol. 89 p. 158 (1913)]. He determined the specific heats of 53 elements between the boiling points of liquid nitrogen and hydrogen at about 50° absolute.

When the atomic heats are plotted in terms of their atomic weights they reveal definitely a periodic variation resembling generally the well-known Lothar Meyer atomic volume curve.

The author concludes, that if experiments were similarly made between the boiling points of hydrogen and helium then in all probability the atomic heats would be all very small and nearly constant.

However interesting these results may be there is a great difficulty in these investigations. The temperature range is very high with these workers. In the case of Richards of Jackson's experiments it was about 200° and in the case of Dewar's it was 57°.5.

From these works only the mean specific heat between so large a range of temperature is available and not the specific heats at a fixed temperature. Since there is a marked variation of specific heats with temperature, the results obtained in experiments carried on with large range of temperature lose much of their significance.

Nernst and his pupils have determined the specific heats at low temperatures (Jour. de Phys. tome IX, 1910, p. 721); E. H. Griffiths and E. Griffiths have also attacked the same problem (Phil. Trans. 1913 A **213**, 119.). These experiments are advantageous, since the temperature range is very small. In Nernst's experiments it is only 2°.7 C. It is well known that the atomic heats of lements can be calculated from Einstein's formula

$$C = 3\,R\,\frac{e^{-\frac{a}{T}\left(\frac{a}{T}\right)^2}}{\left(e^{-\frac{a}{T}}-1\right)^2} + b\,T^{\frac{3}{2}}$$

where R is a gas constant, equal to 1.98 gram calories, for Pb $a = 58$, $b = 7.8 \times 10^{-5}$.

In the following tables (see p. 431) the values of atomic heats of lead and silver at various temperatures are recorded.

Lead (atomic heat).

Absolute temp.	Nernst's observed value	Calc. from Einstein	Calc. from Griffiths
62°	5.63	5.58	5.62
66°	5.68	5.63	5.64
79°	5.69	5.75	5.68

Dewar's value at about 50° abs. = 4.96

Silver (atomic heat).

64°	3.72	3.61	—
84°	4.43	4.44	—
86°	4.40	4.50	—

Dewar's value at 50° abs. = 2.62.

Though Nernst's, Einstein's and Griffiths' values agree with each other, Dewar's values are divergent owing to a large range of temperature.

Griffiths and Griffiths have calculated the following values of the atomic heats at —273° C., Al = 3.54, Fe = 0.73; Cu = 4.73, Zn = 4.294, Ag = 5.378, Cd = 4.95, Sn = 4.997, Pb = 4.527.

These figures also do not agree with the statement of Dewar that atomic heats of elements between the boiling points of liquid hydrogen and helium would be all very small and nearly constant. Evidently Dewar's data show the mean atomic heat between his experimental range of temperature.

Since the product of atomic weight and specific heat at the ordinary temperature is very nearly constant, if we plot the atomic heats at the ordinary temperature against the atomic weights, we shall get a straight line parallel to the axis representing the atomic weights. On the other hand by plotting the specific heats of elements at the ordinary temperature against their atomic weights, very nearly a rectangular hyperbola is obtained, since the product of specific heat and atomic weight is constant.

This non-periodic curve is quite unique amongst the physical

properties of the elements, since almost all important physical properties are periodic functions of their atomic weights.

By plotting Dewars's values of specific heat at about 50° absolute, we get a distinct periodic curve; evidently at about 50° absolute,

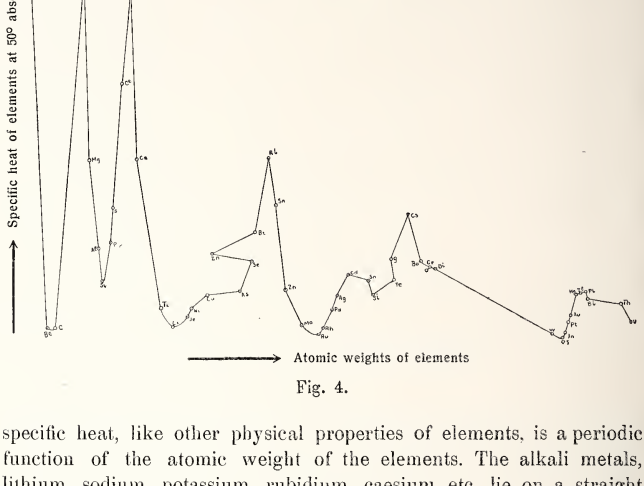


Fig. 4.

specific heat, like other physical properties of elements, is a periodic function of the atomic weight of the elements. The alkali metals, lithium, sodium, potassium, rubidium, caesium etc. lie on a straight line at the top of the curve. The halogen elements lie on a straight line on the ascending portion of the curve near the alkali metals, on the descending portion nearing the alkali metals lie Mg, Ca, Sr etc. S, Se and Te may be connected by a straight line. So also Zn, Cd and Hg. The platinum metals, (Osmium, iridium, platinum, ruthenium, rhodium, and palladium) lie on the minima of the curves.

Coefficient of linear expansion. The researches of Fizeau show that the volatile elements occurring in the ascending curve possess, almost without exception, a larger coefficient of expansion by heat between 0° and 100° than the not easily fusible elements occupying the minimum of Lothar Meyer's curve.

Similar vague suggestions are collected in Lothar Meyer's "Theories of Chemistry" Eng. Trans. p. 131 from the works of Carnelly (Journ. Chem. Soc. 1879, 565); Wiebe (Ber. 1878, 2289; 1880, 1258); Raoul Pictet (Compt. rend. 1879 LXXXVIII, 855) on the

relations between melting point, expansion etc. But no definite statement of the periodicity of coefficient of linear expansion of elements with their atomic weights is available.

Grüneisen [Ann. Phys. 1910 (IV), **33**, 33—64] has found that the observed expansion of metals by heat is, in general, in close agreement with that required by Thiesen's (Ber. Deut. Phys. Ges. 1908, **6**, 947) exponential formula $l_2 - l_1 = y\,(T_2^{1+e} - T_1^{1+e})$ and this agreement is particularly good at low temperatures. The experimental given e is a periodic function of the atomic weight of the metal and that its maximum values are reached when the atomic volumes are at their respective minima. It has now been found out that the coefficient of linear expansion of elements is also a periodic property.

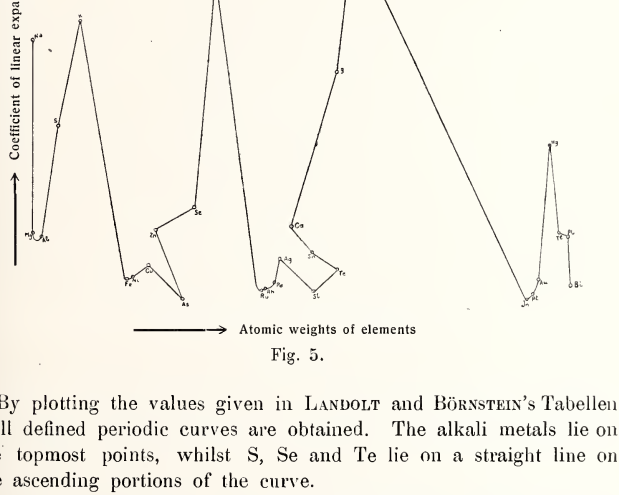


Fig. 5.

By plotting the values given in Landolt and Börnstein's Tabellen well defined periodic curves are obtained. The alkali metals lie on the topmost points, whilst S, Se and Te lie on a straight line on the ascending portions of the curve.

Cu, Ag and Gold, as well as As, Sb and Bi occur in similar positions in the minima.

Molecular Magnetic Rotation.

If we imagine a layer of unit length of any substance placed in a magnetic field of unit intensity and traversed by a beam of homo-

geneous plane polarised light in the direction of the lines of force of the field, then the rotation which the plane of polarisation undergoes at a known temperature is the absolute magnetic rotation of the substance.

Generally we do not require the absolute value and the relative value with reference to a standard substance is sufficient.

PERKIN, the veteran worker in this line, chose water as the standard substance.

Hence denoting the specific rotation by r we have the expression, $r = \frac{a}{\alpha}$, where a is the rotation of the given substance ∴ M (molecular magnetic rotation) $= \frac{a\,\delta\,m}{\alpha\,d\,\mu}$, where m and d are respectively the molecular weight and density of the substance and μ and δ the corresponding values for the standard (since in PERKIN's work, tubes of equal length were always used).

The magnetic rotation of the plane of polarised light is measured in the same way as the permanent rotation of a substance, but the apparatus is more complex, since an arrangement for placing the substance in a magnetic field is provided. The tube containing the liquid is placed either between the poles or as in PERKIN's latest form of apparatus in the hollow cone of a powerful electromagnet. The chief precaution to be observed in addition to those of an ordinary polarimetric determination, is in preserving a constant strength of the magnetic field.

The rotations of the standard and of the substance are measured in the same tube under identical conditions of temperature and magnetic intensity [PERKIN, Trans. chem. Soc. 421 (1884); **69** 1025 (1896); **89**, 605 (1906)].

From an exhaustive study of organic compounds, PERKIN has shown that the addition of CH_2 causes an approximately constant increase in molecular rotation and this increase is very nearly the same in different classes of compounds. PERKIN has calculated the average value for CH_2 from a wider range of material and he found that $CH_2 = 1.023$.

If there are n CH_2 groups in a compound whose molecular rotation is M, then the expression $M - n\,(1.023) = S$ represents the rotatory effect of the remainder of the molecule. In a large number of organic compounds it is seen that S is approximately constant for all the higher members of a given series. Thus S is called the series constant. The series constant 0.508 of the normal paraffins $C_n H_{2n+2}$ is obtained by subtracting the value of n CH_2 from the

rotation of any member of the series. This residue must represent the value for 2 H, since $C_n H_{2n+2} - n\,CH_2 = 2\,H$. Hence we may write $2\,H = 0.508$ or the value of hydrogen as 0.254. Then again, it is known that $CH_2 = 1.023$, whence by deducting the value of $2\,H$ we may obtain the value for carbon $= 0.515$. Again, when hydrogen is removed from a compound and replaced by chlorine, there is an increase in rotatory power of 1.480; hence the value for chlorine may be assumed to be $1.480 + 0.254 = 1.734$. Similarly, bromine and iodine may be calculated to be equivalent to 3.562 and 7.757 respectively.

It has been found out that molecular magnetic rotation of elements is also a periodic function of their atomic weights.

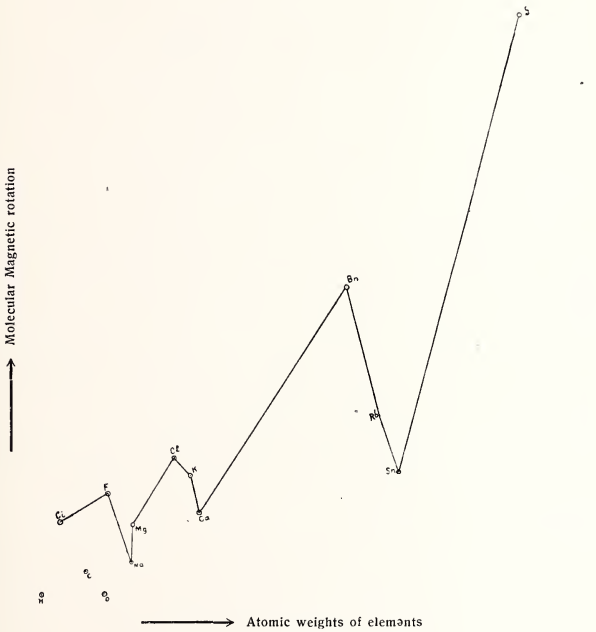


Fig. 6.

The curve is obtained from the following data (see table p. 436) collected from the works of different investigators.

Magnetic rotatory power.

Name of element	Observed by	
	PERKIN	HUMBURG
H	0.254	—
C (in Ketones)	0.850	—
O (in OH)	0.191	—
Br	3.562	3.563
Cl	1.734	1.675
I	7.757	—
N	0.717	—
Na	0.558	—
K	1.535	—
Li	1.124	—
Ca	2.143	—
Mg	2.029	—

Distinct periodic curves are obtained. The halogen elements occupy the topmost points.

Physico-Chemical Laboratory, Presidency College, Calcutta.

Ter uitgave in de Werken der Akademie wordt door den Heer J. BOEKE aangeboden het manuscript van zijne verhandeling: „*Die Regeneration der motorischen Nervenelemente. Zugleich III. Beitrag zur Kenntnis der motorischen Nervenendigungen.*"

Voor de boekerij der Akademie biedt de Heer H. ZWAARDEMAKER ten geschenke aan een exemplaar van den 2[en] druk van zijn „*Leerboek der physiologie*", Deel II, Stuk 2.

De vergadering wordt gesloten.

ERRATA.

Natuurkunde. — De Heer KAMERLINGH ONNES biedt aan *Errata* bij Med. N°. 145*b* H. KAMERLINGH ONNES, C. DORSMAN en G. HOLST: *„Isothermen van tweeatomige stoffen en hunne binaire mengsels. XV. Dampspanningen en kritisch punt van zuurstof en stikstof* (Zittingsverslag Dec. 1914).

In het Verslag der Vergadering van 30 December 1914, p. 984 leze men tabel I als volgt:

TABEL I.

Dampspanning van zuurstof.		
$\theta = T - T_{0°}$ C.	T in KELVIN graden	p in atm.
— 154°.87 C.	118°.22 K.	9.096
149.25	123.84	12.506
138.95	134.14	21.328
138.92	134.17	21.342
135.96	137.13	24.528
130.64	142.45	30.914
125.28	147.81	38.571
121.34	151.75	45.138
121.33	151.76	45.142
121.31	151.78	45.217
120.02	153.07	47.258
118.88	154.21	49.640

p. 985 leze men in tabel II:

TABEL II.

Kritisch punt van zuurstof.		
$\theta_k = -118°.82$ C.	$T_k = 154°.27$ K.	$p_k = 49.713$ atm.

In de mededeeling van Prof. W. VOIGT, opgenomen in het Verslag der vergadering van 29 Mei 1915, moeten de volgende veranderingen worden aangebracht:

blz. 152 in formule (7) S te vervangen door Σ, en de regel, die *voorafgaat* aan formule (7) moet luiden:

$4\pi N_j e/m_j = \varrho_j$, $k_j/m_j = v_j^2$, und $h_j/m_j = v_j'$ schreiben.

blz. 153 in formule (11) moet S vervangen worden door Σ.

---

28 Juli, 1915.

KONINKLIJKE AKADEMIE VAN WETENSCHAPPEN TE AMSTERDAM.

VERSLAG VAN DE GEWONE VERGADERING DER WIS- EN NATUURKUNDIGE AFDEELING VAN ZATERDAG 25 SEPTEMBER 1915.

DEEL XXIV.

Voorzitter: de Heer H. A. LORENTZ.

Secretaris: de Heer P. ZEEMAN.

INHOUD.

Ingekomen stukken, p 438.

De Heer J. G. DE GROOT te Utrecht biedt, ter uitgave in de werken der Akademie, het manuscript zijner verhandeling aan, getiteld: „Ueber die Blutbildung bei Tupaja Javanica", p. 438.

P. ZEEMAN: „Over een mogelijken invloed van de meesleeping der lichtgolven bij verschijnselen op de zon", p. 439.

F. M. JAEGER en H. HAGA: „Over de Symmetrie der Röntgenbeelden van Trigonale en Hexagonale Kristallen en over Normale en Abnormale Buigingsbeelden bij Dubbelbrekende Kristallen in het Algemeen", p. 443. (Met 7 platen).

H. HAGA en F. M. JAEGER: „Over de Symmetrie der Röntgenbeelden van Rhombische Kristallen", I. p. 460. (Met 4 platen).

F. M. JAEGER en JUL. KAHN: „Onderzoekingen over de Temperatuurkoëfficienten der Vrije Molekulaire Oppervlakte-Energie van Vloeistoffen tusschen —80° en 1650° C. XIII. De Oppervlakte-Energie van plaatsings-isomere Benzolderivaten", p. 473.

F. M. JAEGER en JUL. KAHN: Idem. XIV. Metingen aan eene reeks van Aromatische en Heterocyklische Verbindingen", p. 495.

F. A. F. C. WENT en A. A. L. RUTGERS: „Over den invloed van uitwendige omstandigheden op den bloei van Dendrobium crumenatum Lindl", p. 513.

J. K. A. WERTHEIM SALOMONSON: „Een verschil in de werking van licht en Röntgenstralen op photographische platen", p. 517.

W. E. RINGER: „Voortgezette onderzoekingen over zuivere pepsine." (Medegedeeld door den Heer C. A. PEKELHARING), p. 531.

F. A. H. SCHREINEMAKERS: „In-, mono- en divariante evenwichten", II, p. 546.

J. G. RUTGERS: „Over een lineaire integraalvergelijking van VOLTERRA van de eerste soort, wier kern een BESSEL'sche functie bevat." Aangeboden door de Heeren W. KAPTEYN en JAN DE VRIES), p. 557.

A. W. K. DE JONG: „Over inwerking van zonlicht op de kaneelzuren", p. 568.

G. VAN ROMBURGH: „Over nitroderivaten van alkylbenzidinen". (Aangeboden door de Heeren P. VAN ROMBURGH en A. P. N. FRANCHIMONT), p. 574.

H. A. VERMEULEN: „Het vagusareal van Camelopardalus giraffa". (Aangeboden door de Heeren C. WINKLER en J. BOEKE), p. 578.

G. HOLST: „Over het meten van zeer lage temperaturen. XXVI. De dampspanningen van zuurstof en stikstof op grond van de spanningsmetingen van v. SIEMENS en de temperatuurbepalingen van KAMERLINGH ONNES, c.s." (Aangeboden door de Heeren H. KAMERLINGH ONNES en J. P. KUENEN), p. 603.

W. H. KEESOM: „De tweede viriaalcoëfficient voor harde, bolvormige moleculen, wier onderlinge aantrekking aequivalent is aan die van in hun middelpunt geplaatste quadrupolen". (Aangeboden door de Heeren H. KAMERLINGH ONNES en H. A. LORENTZ), p. 614.

E. F. VAN DE SANDE BAKHUYZEN en C. DE JONG: „Over den invloed, die door het systematisch verband tusschen de grootte der parallaxe van de sterren en hun schijnbaren afstand tot het vlak van den melkweg, op de bepaling der Praecessie-constante en der systematische Eigenbewegingen uitgeoefend wordt", p. 625.

W. I. DE HAAS: „Verdere proeven over het in een magneet aanwezige moment van hoeveelheid van beweging." (Medegedeeld door den Heer H. A. LORENTZ en mede aangeboden door den Heer H. KAMERLINGH ONNES), p. 638.
Aanbieding van boekgeschenken, p. 657.
Errata, p. 658.

Het Proces-verbaal der vorige vergadering wordt gelezen en goedgekeurd.

Ingekomen zijn:

1°. Bericht van de Heeren F. A. H. SCHREINEMAKERS en H. KAMERLINGH ONNES dat zij verhinderd zijn de vergadering bij te wonen.

2°. Eene missive van Zijne Exc. den Minister van Binnenlandsche Zaken dd. 3 September 1915 met verzoek om advies naar aanleiding van eene tot Zijne Exc. gerichte vraag van den Rijksbouwkundige voor de gebouwen van onderwijs en van den waarnemenden Architect der Rijksmuseumgebouwen betreffende de bliksemafleiders op het Rijksmuseum.

De Voorzitter verzoekt den Heeren W. H. JULIUS, H. HAGA en P. ZEEMAN om met hem de Afdeeling in de volgende vergadering van advies te dienen.

3°. Eene missive van den Hoofdingenieur-Directeur van den Waterstaat in het 8e District (Limburg) dd. 5 Juli 1915 N°. 5560, waarbij worden toegezonden een schematische voorstelling van de bij een putboring voor drinkwater te Meijel verkregen resultaten, met een afschrift van het scheikundig onderzoek van het water, verkregen op een diepte van ± 78 M.

Is gesteld in handen der Geologische Commissie ter kennisneming.

4°. Eene circulaire dd. 30 April 1915 van den Heer W. G. DAVIS te Buenos Aires, waarin hij kennis geeft dat hij met dien datum heeft opgehouden Directeur te zijn van het Nationaal Bureau voor Meteorologie in Argentinië en dat in zijn plaats tot Directeur *ad interim* benoemd is de Heer GEORGE O. WIGGIN.

Voor kennisgeving aangenomen.

5°. Een schrijven van den Heer J. G. DE GROOT, conservator aan het embryologisch Instituut der Rijks-Universiteit te Utrecht, waarin hij verzoekt ter uitgave in de Werken der Akademie op te nemen eene door hem geschreven verhandeling: Ueber die Blutbildung bei *Tupaja javanica*", waarvan het manuscript is bijgesloten.

De Voorzitter stelt het manuscript in handen van de Heeren C. A. PEKELHARING, H. J. HAMBURGER en J. BOEKE met verzoek hieromtrent in de volgende vergadering de Afdeeling van advies te dienen.

Natuurkunde. — De Heer ZEEMAN biedt eene mededeeling aan: *„Over een mogelijken invloed van de meesleeping der lichtgolven bij verschijnselen op de zon."*

De aanwezigheid van den term $-\frac{\lambda}{\mu}\frac{d\mu}{d\lambda}$ van LORENTZ in de uitdrukking voor den meesleepingscoëfficient (vg. ook mijne mededeeling Deel **14,** p. 18 van deze Verslagen) kan, zooals hier zal worden aangetoond, aanleiding geven tot een wijziging van de voortplanting van lichtgolven, indien in een bewegend, lichtbrekend medium een snelheidsverval voorkomt. Ik onderstel dat het medium overal gelijke dichtheid heeft en in een ten opzichte van den waarnemer stilstaand coördinatensysteem evenwijdig aan de X-as met de snelheid v stroomt, terwijl in de richting van de Z-as een snelheidsverval bestaat, zoodanig dat de snelheid bij verwijdering van de X-as afneemt en op een afstand van $z = \Delta$ nul wordt. Indien nu een lichtbundel (met een vlak golffront) evenwijdig aan de X-as invalt, dan zullen de deelen van het golffront dicht bij de X-as meer meegesleept worden dan verder van de X-as gelegen deelen, en zal het golffront dus gedraaid worden.

Neemt de snelheid in de richting van de Z-as lineair af dan blijft het golffront vlak. In een tijd t zal de (klein onderstelde) hoek van draaiing bedragen $\alpha = \frac{\varepsilon.v.t.}{\Delta}$, waarin ε de meesleepingcoëfficient is en v en Δ de bovengenoemde beteekenis hebben. Algemeener kan men een element van het golffront beschouwen en dan schrijven voor $\frac{v}{\Delta}\frac{dv}{dz}$, terwijl men t kan uitdrukken in de lichtsnelheid en in den in het geheel afgelegden weg l, zoodat wij krijgen

$$\alpha = \frac{\varepsilon l}{c/\mu}\frac{dv}{dz} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

Deze hoek is in het algemeen onmeetbaar klein, maar zal grootere waarden aannemen, indien, zooals voor anomaal dispergeerende stoffen in de nabijheid van een absorptieband het geval is, de waarde van $-\frac{d\mu}{d\lambda}$ groote waarden krijgt. In de uitdrukking $\varepsilon_L = 1 - \frac{1}{\mu^2} - \frac{\lambda}{\mu}\frac{d\mu}{d\lambda}$ behoeft men dan den laatsten term alleen te behouden, zoodat (1) wordt

$$\alpha = -\frac{\lambda}{\mu}\frac{d\mu}{d\lambda}\cdot\frac{l}{c/\mu}\cdot\frac{dv}{dz} = -\lambda\frac{d\mu}{d\lambda}\frac{l}{c}\frac{dv}{dz} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

Maakt de normaal op het golffront een hoek i met de richting, waarin de snelheidsgradient het snelst verandert, dan is

$$\alpha = -\lambda\frac{d\mu}{d\lambda}\frac{l}{c}\frac{dv}{dz}\sin i \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (3)$$

Deze vergelijking maakt het mogelijk de baan van den lichtstraal, van een gegeven punt in een bepaalde richting uitgaande, punt voor punt te construeeren.

Ten einde te doen zien hoe groot de invloed van den dispersieterm in verschillende gevallen worden kan, geef ik een paar tabellen, die op water, zwavelkoolstof en natriumdamp betrekking hebben.

Voor water en zwavelkoolstof zijn met de gegevens uit de bekende tabellenwerken de waarden van μ voor eenige waarden van λ (in Å.E.) berekend. In de derde kolom zijn de waarden van $-\frac{d\mu}{d\lambda}$ (λ in cm.) aangegeven, terwijl in de vierde de meesleepingscoëfficient ε_L is aangegeven, en eindelijk in de laatste kolom de waarde van den dispersieterm afzonderlijk.

Voor natrium ontneem ik de waarden van λ en $\mu_{obs.}$ aan Woon's[1]) waarnemingen, die bij 644° C. zijn verricht; ε_L reduceert zich nu tot den dispersieterm. De waarde van ε_L evenals van $-\frac{d\mu}{d\lambda}$ heeft alleen wat de orde van de grootte betreft beteekenis.

Water.

λ in Å.E.	μ	$-\frac{d\mu}{d\lambda}$	ε_L	$-\frac{\lambda}{\mu}\frac{d\mu}{d\lambda}$
4500	1.3393	650	0.464	0.021
4580	1.3388	615	0.463	0.021
5461	1.3346	390	0.454	0.015
6440	1.3314	270	0.449	0.013
6870	1.3308	216	0.447	0.012

Zwavelkoolstof.

4358	1.6750	5000	0.774	0.130
5461	1.6370	1900	0.690	0.063
6870	1.6160	1200	0.668	0.051

Natrium-damp.

λ in Å.E.	$\mu_{obs.}$	$-\frac{d\mu}{d\lambda}$	$-\frac{\lambda}{\mu}\frac{d\mu}{d\lambda}=\varepsilon_L$.
5882	0,9908		
		1,3.10^5	7,8
5885	0,9870		
		8,1.10^5	48
5886,6	0,9740		
		17. 10^5	102
5888,4	0,9443		
		280. 10^5	2100
5889,6	0,614		

[1]) Physical optics. p. 427. 1911

In de toepassing, die we van verg. (2) zullen maken behoudt α een kleine waarde, zoodat het niet noodig is langs den lichtweg te integreeren. We denken ons op de zon eene radiaal opstijgende, selectief absorbeerende, gasmassa, waarin een snelheidsverval loodrecht op den straal bestaat. En zal dan, ook zonder dat dichtheidsgradiënten, die in de theorie van JULIUS noodzakelijk zijn, behoeven te worden ondersteld, eene afbuiging der lichtgolven moeten plaats vinden, in het bijzonder voor golflengten in de buurt der absorptielijnen.

Tracht men het denkbeeld dat aan verg. (2) ten grondslag ligt quantitatief voor de zon uit te werken, dan stuit men dadelijk op de moeilijkheid dat de noodige gegevens hier ontbreken. Toch is er eene gevolgtrekking die men uit (2) met zij het ook geringe waarschijnlijkheid kan afleiden, n.l. dat ook bij uiterst geringe dichtheid van den beschouwden damp een waarneembare invloed van de meesleeping der lichtgolven zich kan openbaren.

Laat de radiaal opstijgende gasmassa zich in het centrum van de zichtbare zonneschijf bevinden en bij de waarneming een objectief van bijv. 30 c.m. middellijn gebruikt worden. De lichtkegel die van het beschouwde punt van de zon uitgaat heeft dan, daar de afstand van de aarde tot de zon $1{,}5.10^{13}$ cm. bedraagt, in hoekmaat eene waarde van $\frac{30}{1{,}5 \times 10^{13}} = 2.10^{-12}$. Een straal, die met de helft van dit bedrag afwijkt, van de verbindingslijn van het centrum van de zon naar het objectief komt niet meer in den kijker. Daarentegen moet een straal naar den rand van het objectief een afwijking gelijk aan het geheele bedrag ondergaan om voorbij het objectief te komen.

Voor l kan men de dikte van de „omkeerende laag", dus een getal van de orde van 1000 K. M. aannemen.

Wat $\frac{d\mu}{d\lambda}$ betreft, deze verhouding is volgens de bovengenoemde proeven van WOOD in de buurt der natriumlijn en bij 644° C. van de orde 10^6. De dichtheid van natriumdamp is bij 644° C. van de orde 10^{-5}. Dit volgt uit eene berekening die de Heer C. M. HOOGENBOOM, assistent aan het Natuurkundig Laboratorium op mijn verzoek heeft verricht, gebruik makende van de waarnemingen van HACKSPILL [1]).

Over de dichtheid van de metaaldampen op de zon welke de fijnste lijnen in het zonnespectrum teweegbrengen, kan men volgens LORENTZ [2]) met eenige waarschijnlijkheid beweren dat die zeer

---

[1]) HACKSPILL Ann. de Chim. et de Phys. (8) **28**, 676 en 661. 1913.

[2]) H. A. LORENTZ. De breedte van spectraallijnen. Deze Verslagen, Deel **23**, 470. 1914.

gering moet zijn. Is p de druk in m.M. kwik van den metaaldamp, l de lengte van de doorstraalde laag, dan vindt LORENTZ bij $T = 6000°$ $pl < 0{,}0015$ of wel $pl < 15000$, al naarmate van de gemaakte onderstellingen. Is $l = 10^8$ c.M. dan zou volgen $p < 0{,}00015$ m.M. kwik in het laatste en $p < 0{,}00015 \times 10^{-7}$ m.M. kwik in het eerste geval. Aan de genoemde drukken beantwoorden dichtheden van 9.10^{-12} en 9.10^{-19}.

Stelt men $-\frac{d\mu}{d\lambda}$ evenredig aan de dichtheid dan zou bij een dichtheid van 9.10^{-19} volgen $-\frac{d\mu}{d\lambda} = \frac{10^6 . 9.10^{-19}}{10^{-5}} = 10^{-7}$ bij 644° C. We zullen aannemen dat dit getal ook bij 6000° geldt.

Voor $\alpha = 10^{-12}$ en $\lambda = 6.10^{-5}$ c.M. volgt dan uit verg. (2) voor $\frac{dv}{dz}$ ongeveer 50. Dit getal en dus de snelheids-gradient wordt 10^7 maal kleiner, indien men voor de dichtheid van den metaaldamp 10^{-11} neemt en nog weer kleiner door voor $-\frac{d\mu}{d\lambda}$ een grooter getal als we boven deden, aan te nemen.

Er zijn een paar bezwaren tegen de toepassing der gegeven beschouwing op de verklaring van zonneverschijnselen, die ik even wil aanvoeren.

Ook als men zich bepaalt tot stralen die van één punt van de zon uitgaan, schijnt er een moeilijkheid in gelegen te zijn dat, terwijl stralen van een bepaalde golflengte en bepaalde richting van het objectief worden afgebogen, weer andere stralen van dezelfde golflengte en oorspronkelijk andere richting naar het objectief worden toegebogen. Dit bezwaar kan men ondervangen door zich eene snelheidsverdeeling te denken, die symmetrisch gelegen is t. o. v. de verbindingslijn van zon en objectief. Alle stralen, die daarvoor in aanmerking komen, worden dan afgebogen. Had men nu alleen met het licht van één punt van de zon te doen dan zou men dadelijk mogen besluiten, dat de afbuiging der lichtstralen bij de genoemde zwakke snelheidsgradienten tot waarneembare verschijnselen aanleiding moet geven. Een dier verschijnselen zou dan zijn het optreden van samengestelde veranderingen, ten nauwste verwant met JULIUS' dispersiebanden, in de nabijheid van de eenvoudige absorptielijn die men in eene rustende gasmassa zou waarnemen. Beschouwt men echter in plaats van één punt van de photospheer een gedeelte van merkbare schijnbare grootte dan krijgt men alleen een gemiddeld effect, dat klein zal zijn.

Slechts eene zeer bijzondere verdeeling der snelheden kan dan nog eene sterke werking teweegbrengen.

Groote snelheidsgradienten zullen voorkomen in de nabijheid van discontinuiteitsvlakken; dan zal $l\frac{dv}{dz}$ zeer groot en α zelfs van eene andere orde van grootte kunnen worden. Opstijgende en neerdalende stroomen kunnen in dicht bij elkaar liggende deelen der ruimte voorkomen. Stroomen in deze beide richtingen kunnen het licht afbuigen en zoo kan dan van een eindig deel der photospheer licht worden afgebogen.

De bedoeling van deze mededeeling is alleen astrophysici er opmerkzaam op te maken dat het *gelijktijdig* voorkomen van *snelheidsgradienten* en *anomale dispersie* in uiterst verdunde gassen en zonder dichtheidsgradienten onder gunstige omstandigheden *afbuiging* van licht kan teweegbrengen.

Kristallografie. — De Heer Jaeger doet, mede namens den Heer Haga eene mededeeling: *„Over de Symmetrie der* Röntgen*-beelden van Trigonale en Hexagonale Kristallen, en over Normale en Abnormale Buigingsbeelden bij Dubbelbrekende Kristallen in het Algemeen."*

§ 1. Naar aanleiding van de eigenaardige verschijnselen, voor korten tijd bij een aantal Röntgenogrammen van dubbelbrekende, en meer in het bijzonder van rhombische kristallen waargenomen [1]), stelden wij ons tot taak, om stelselmatig na te gaan, welke symmetrie der buigingsbeelden zou worden gevonden bij éénassige kristallen, wanneer deze in richtingen loodrecht op de optische as doorstraald worden. Immers, wanneer het verdwijnen der volgens de theorie verwachte symmetrie-vlakken in de Röntgenogrammen der rhombische kristallen een verschijnsel ware, dat in eenig verband staat met de dubbele breking, — zooals toenmaals nog door een onzer vermoed werd, — dan zou iets van dien aard ook verwacht kunnen worden voor de beelden, welke verkregen werden met behulp van planparallele plaatjes van optisch-éénassige kristallen, wanneer deze evenwijdig aan de optische as gesneden zijn, en in eene richting loodrecht op die as doorstraald worden.

Wij hebben, om eene zoo groot mogelijke analogie in orienteering te verkrijgen met de bij rhombische kristallen onderzochte kristalplaatjes, welke steeds evenwijdig aan de drie pinakoïden {100}, {010} en {001} gesneden waren, — daarom bij de kristallen van het tetragonale stelsel plaatjes onderzocht, welke evenwijdig aan het eerste en tweede prisma {100} en {110} waren; bij de kristallen van het trigonale en hexagonale stelsel eveneens zulke,

[1]) Deze Verslagen, **23**, 1207, (1915).

welke parallel aan de vlakken der prisma's $\{10\bar{1}0\}$ en $\{\bar{1}2\bar{1}0\}$ geslepen zijn. Bij deze laatste kristallen komt eene snede parallel $(10\bar{1}0)$ dus overeen met eene volgens (100) bij rhombische kristallen, en eene snede parallel $(\bar{1}2\bar{1}0)$ met eene volgens (010) bij de genoemde tweeassige kristallen.

Om de symmetrie der Röntgenogrammen van deze kristal-doorsneden af te leiden, gelijk zij op grond der theorie verwacht kan worden, heeft men slechts te bedenken, dat die symmetrie dezelfde zal zijn, als voor de overeenkomstige kristal-doorsnede van eene fiktieve kristalsoort, wier symmetrie die van het onderzochte kristal is, nadat daaraan nog het symmetrie-*centrum* is toegevoegd.

Inderdaad toch zou voor het verschijnsel der Röntgenstraling het symmetrie-centrum de rol van „toegevoegd" symmetrie-element („Zusatz-Symmetrie") spelen; omgekeerd mag deze onderstelling als bewezen gelden, wanneer de proefneming werkelijk eene overeenstemming tusschen ervaring en afleiding uitwijst.

In de bijgevoegde tabel zijn daarom de theoretische symmetrieën, zooals die op grond van de tot dusverre aanvaarde theorie afgeleid zijn, voor de bedoelde kristaldoorsneden bijeengeplaatst, en wel voor alle optisch-éénassige kristallen der klassen 9 tot 27. Uit dit overzicht kan dus voor de overeenkomstige doorsneden van alle éénassige kristallen de verwachte symmetrie van het buigingsbeeld terstond worden afgelezen.

§ 2. In het onderstaande nu worden de uitkomsten vermeld, welke wij verkregen hebben bij de studie van trigonale en hexagonale kristallen; de gegevens betreffende de met tetragonale kristallen uitgevoerde onderzoekingen zullen later door ons in eene afzonderlijke verhandeling worden meegedeeld.

De meeste dezer onderzoekingen werden verricht met behulp van Röntgenbuizen, die met eene platina-antikathode voorzien waren; enkele met behulp van de door Coolidge gekonstrueerde buis met wolframium-antikathode en afzonderlijke verhittingsspiraal.

Daarbij werd bij het meerendeel dezer proeven eene inrichting gebezigd, welke het mogelijk maakte om de *drie* opnamen (voor rhombische kristallen bij doorstraling volgens de drie hoofdassen, voor optisch-éénassige kristallen bij doorstraling volgens de hoofd-as, of loodrecht op de twee prisma's) *tegelijkertijd* te kunnen verrichten. De gebezigde toestel is in het kort als volgt ingericht (zie de horizontale projektie ervan in fig. 1):

Op een van drie stelschroeven S voorzien geelkoperen T-stuk (afmetingen: 3 cM. breed, 1 cM. dik, lange arm 28 cM., korte arm

welke parallel aan de vlakken der prisma's $\{10\bar{1}0\}$ en $\{\bar{1}2\bar{1}0\}$ geslepen zijn. Bij deze laatste kristallen komt eene snede parallel $(10\bar{1}0)$ dus overeen met eene volgens (100) bij rhombische kristallen, en eene snede parallel $(\bar{1}2\bar{1}0)$ met eene volgens (010) bij de genoemde tweeassige kristallen.

Om de symmetrie der Röntgenogrammen van deze kristal-doorsneden af te leiden, gelijk zij op grond der theorie verwacht kan worden, heeft men slechts te bedenken, dat die symmetrie dezelfde zal zijn, als voor de overeenkomstige kristal-doorsnede van eene fiktieve kristalsoort, wier symmetrie die van het onderzochte kristal is, nadat daaraan nog het symmetrie-*centrum* is toegevoegd.

Inderdaad toch zou voor het verschijnsel der Röntgenstraling het symmetrie-centrum de rol van „toegevoegd" symmetrie-element („Zusatz-Symmetrie") spelen; omgekeerd mag deze onderstelling als bewezen gelden, wanneer de proefneming werkelijk eene overeenstemming tusschen ervaring en afleiding uitwijst.

In de bijgevoegde tabel zijn daarom de theoretische symmetrieën, zooals die op grond van de tot dusverre aanvaarde theorie afgeleid zijn, voor de bedoelde kristaldoorsneden bijeengeplaatst, en wel voor alle optisch-éénassige kristallen der klassen 9 tot 27. Uit dit overzicht kan dus voor de overeenkomstige doorsneden van alle éénassige kristallen de verwachte symmetrie van het buigingsbeeld terstond worden afgelezen.

§ 2. In het onderstaande nu worden de uitkomsten vermeld, welke wij verkregen hebben bij de studie van trigonale en hexagonale kristallen; de gegevens betreffende de met tetragonale kristallen uitgevoerde onderzoekingen zullen later door ons in eene afzonderlijke verhandeling worden meegedeeld.

De meeste dezer onderzoekingen werden verricht met behulp van Röntgenbuizen, die met eene platina-antikathode voorzien waren; enkele met behulp van de door Coolidge gekonstrueerde buis met wolframium-antikathode en afzonderlijke verhittingsspiraal.

Daarbij werd bij het meerendeel dezer proeven eene inrichting gebezigd, welke het mogelijk maakte om de *drie* opnamen (voor rhombische kristallen bij doorstraling volgens de drie hoofdassen, voor optisch-éénassige kristallen bij doorstraling volgens de hoofd-as, of loodrecht op de twee prisma's) *tegelijkertijd* te kunnen verrichten. De gebezigde toestel is in het kort als volgt ingericht (zie de horizontale projektie ervan in fig. 1):

Op een van drie stelschroeven S voorzien geelkoperen T-stuk (afmetingen: 3 cM. breed, 1 cM. dik, lange arm 28 cM., korte arm

OVERZICHT VAN DE THEORETISCH TE VERWACHTEN SYMMETRIEËN DER RÖNTGENBEELDEN BIJ OPTISCH-ÉÉNASSIGE KRISTALLEN, VOOR PLAATJES PARALLEL AAN DE BASIS, AAN HET EERSTE EN AAN HET TWEEDE PRISMA.

I. Tetragonaal Systeem.

Nummer der Symmetrie-klasse:	*Naam der Symmetrie-klasse:*	*Symmetrie-elementen der betr. kristallen:*	*Symmetrie van het Röntgenbeeld* voor een plaatje parallel {001}:	*Symmetrie van het Röntgenbeeld* voor een plaatje parallel {100}:	*Symmetrie van het Röntgenbeeld* voor een plaatje parallel {110}:	*Representanten:*
9	Tetragonaal-bisfenoïdisch	$\overline{A}_4$ (tevens = A_2)	Eene enkele viertallige as	Een enkel horizontaal symm. vlak	Een enkel horizontaal symm. vlak	Geen representant bekend
10	*Tetragonaal-pyramidaal	A_4	Eene enkele viertallige as	Een enkel horizontaal symm. vlak	Een enkel horizontaal symm. vlak	*Wulfeniet*
11	Tetragonaal-skalenoëdrisch	$\overline{A}_4$ (tevens = A_2); $2\,A_2'$; $2\,S_v''$	Eene viertallige as; 2×2 symm. vlakken	Twee loodr. symm. vlakken; de plaatnormaal is eene 2-tallige as	Twee loodr. symm. vlakken; de plaatnormaal is eene 2-tallige as	*Ureum; kaliumhydrofosfaat*
12	*Tetragonaal-trapezoëdrisch	A_4; $2\,A_2$, $2\,A_2''$	Eene viertallige as; 2×2 symm. vlakken	Twee loodr. symm. vlakken; de plaatnormaal is eene 2-tallige as	Twee loodr. symm. vlakken; de plaatnormaal is eene 2-tallige as	*Nikkelsulfaat* ($6\,H_2O$)
13	Tetragonaal-bipyramidaal	A_4; HS; C	Eene enkele viertallige as	Een enkel horizontaal symm. vlak.	Een enkel horizontaal symm vlak	*Scheeliet; Erythriet*
14	Ditetragonaal-pyramidaal	A_4; $2\,S_v'$; $2\,S_v''$	Eene viertallige as; 2×2 symm. vlakken	Twee loodr. symm. vlakken; de plaatnormaal is eene 2-tallige as	Twee loodr. symm. vlakken; de plaatnormaal is eene 2-tallige as	
15	Ditetragonaal-bipyramidaal	A_4; $2\,A_2'$; $2\,A_2''$; HS; $2\,S_v'$; $2\,S_v''$; C	Eene viertallige as; 2×2 symm. vlakken	Twee loodr. symm. vlakken; de plaatnormaal is eene 2-tallige as	Twee loodr. symm. vlakken; de plaatnormaal is eene 2-tallige as	*Rutiel; Tinerts; Ferrocyaankalium* (mimetisch)

II. Trigonaal Systeem.

Nummer der Symmetrie-klasse:	*Naam der Symmetrie-klasse:*	*Symmetrie-element der kristallen:*	*Symmetrie van het Röntgenbeeld* voor een plaatje parallel {0001}:	*Symmetrie van het Röntgenbeeld* voor een plaatje parallel $\{10\bar{1}0\}$	*Symmetrie van het Röntgenbeeld* voor een plaatje parallel $\{\bar{1}2\bar{1}0\}$:	*Representanten:*
16	*Trigonaal-pyramidaal	A_3.	Eene enkele drietallige as	Geene symmetrie	Geene symmetrie	*Natriumperjodaat* ($3\,H_2O$)
17	Trigonaal-rhomboëdrisch	A_3 (tevens = $\overline{A}_6$); C	Eene enkele drietallige as	Geene symmetrie	Geene symmetrie	*Phenakiet; Dolomiet*
18	*Trigonaal-trapezoëdrisch	A_3; $3\,A_2$	Eene drietallige as; drie symm. vlakken	Een enkel vertikaal symm. vlak	De plaatnormaal is enkele 2-tallige as	*Kwarts; Cinnaber*
19	Trigonaal-bipyramidaal	A_3; HS	Eene enkele zestallige as	Een enkel horizontaal symm. vlak	Een enkel horizontaal symm. vlak	Geen representant bekend
20	Ditrigonaal-pyramidaal	A_3; $3\,S_v$	Eene enkele drietallige as	Een enkel vertikaal symm. vlak	De plaatnormaal is enkele 2-tallige as	*Toermalijn*
21	Ditrigonaal-skalenoëdrisch	A_3 (tevens = $\overline{A}_6$); $3\,A_2$; $3\,S_v'$; C	Eene enkele drietallige as	Een enkel vertikaal symm. vlak	De plaatnormaal is enkele 2-tallige as	*Calciet; Pennien* (mimetisch)
22	Ditrigonaal-bipyramidaal	A_3; $3\,A_2$; HS; $3\,S_v$	Eene zestallige as, en 2×3 symm. vlakken	Twee loodr. symm. vlakken; de plaatnormaal is eene 2-tallige as	Twee loodr. symm. vlakken; de plaatnormaal is eene 2-tallige as	Geen representant bekend

III. Hexagonaal Systeem.

23	*Hexagonaal-pyramidaal	A_6	Eene enkele zestallige as	Een enkel horizontaal symm. vlak	Een enkel horizontaal symm. vlak	*Nephelien*
24	*Hexagonaal-trapezoëdrisch	A_6; $3\,A_2$; $3\,A_2'$	Eene zestallige as en 2×3 symm. vlakken	Twee loodr. symm. vlakken; de plaatnormaal is 2-tallige as	Twee loodr. symm. vlakken; de plaatnormaal is 2-tallige as	*Antimonylbariumtartraat + kaliumnitraat*
25	Hexagonaal-bipyramidaal	A_6; HS; C	Eene enkele zestallige as	Een enkel horizontaal symm. vlak	Een enkel horizontaal symm. vlak	*Apatiet*
26	Dihexagonaal-pyramidaal	A_6; $3\,S_v$; $3\,S_v'$	Eene zestallige as en 2×3 symm. vlakken	Twee loodr. symm. vlakken; de plaatnormaal is 2-tallige as	Twee loodr. symm. vlakken; de plaatnormaal is eene 2-tallige as	*Roodzinkerts*
27	Dihexagonaal-bipyramidaal	A_6; $3\,A_2$; $3\,A_2'$; HS; $3\,S_v$; $3\,S_v'$; C	Eene zestallige as en 2×3 symm. vlakken	Twee loodr. symm. vlakken; de plaatnormaal is 2-tallige as	Twee loodr. symm. vlakken; de plaatnormaal is eene 2-tallige as	*Beryll*

Opgemerkt moge hier worden, dat op de fotografische plaat loodrecht staande symmetrie-vlakken, in het beeld kenbaar zijn door hunne resp. *doorsneden* met het vlak van de plaat; en dat in het geval, waarin de normaal op de plaat aan de richting eener tweetallige as beantwoordt, zich deze openbaart, alsof er een symmetrie-*centrum* in het fotografische beeld aanwezig is

N.B. De Symmetrie-elementen der kristallen zijn hier als volgt aangegeven: A_n = n-tallige as der eerste soort; $\overline{A}_n$ = n-tallige as der tweede soort (as van samengestelde symmetrie); C = symmetrie-centrum; HS = horizontaal symmetrie vlak; S_v = vertikaal symmetrievlak; ongelijkwaardige assen- en symmetrie-vlakken zijn door accenten onderscheiden. De optische as is steeds *vertikaal* ondersteld, en de kristallografische hoofd-as, welke in richting met haar samenvalt, is als c-as onderscheiden. Bij de trigonale kristallen zijn de indices van BRAVAIS gebruikt; bij de trigonale en hexagonale kristallen is de richting van het vlak $(10\bar{1}0)$ parallel ondersteld met die van (100) bij de tetragonale kristallen, en dus evenzoo $(\bar{1}2\bar{1}0)$ parallel met (010) bij het tetragonale systeem. Bij enkele trigonale kristallen zijn de plaatjes gesneden volgens de vlakken $(01\bar{1}0)$ en $(2\bar{1}\bar{1}0)$, wat voor het vraagstuk i. c. overigens geen verschil maakt, en enkel de noodzakelijkheid eener onmiddellijke vergelijking met de richting van (110) en $(1\bar{1}0)$ bij de tetragonale kristallen met zich brengt.

De met * gemerkte kristallen zijn die, welke in *niet-dekbare* spiegelbeeldvormen kunnen optreden (Enantiomorfie).

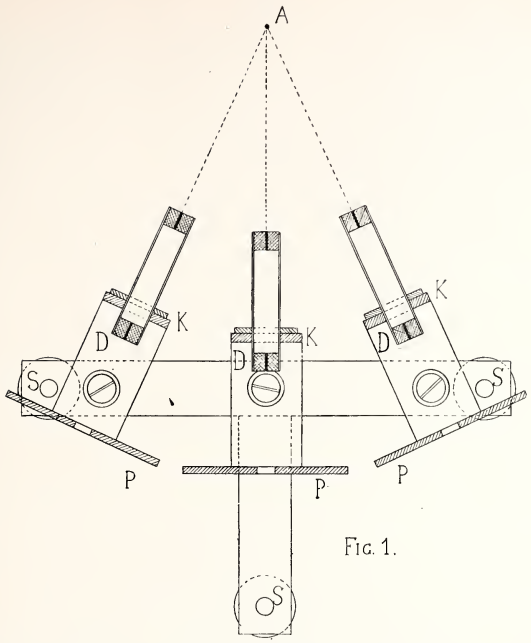


Fig. 1.

12,5 cM.), werden drie gelijke „kristal- en plaatdragers" *D* (zie ook fig. 2) met flinke schroeven in de vereischte richting bevestigd. Ieder dezer dragers (fig. 2) bestaat uit een 7 cM. lange, 4 cM. breede en 1 cM. dikke geelkoperen reep *D*, waarvan de eindvlakken zuiver vlak en aan elkander evenwijdig zijn afgewerkt. Tegen het eene eindvlak is de vlak afgedraaide plaatdrager *P* die 9,5 cM. breed, 12 cM. hoog en 3 mM. dik was, vastgeschroefd; en tegen het andere uiteinde de eigenlijke kristaldrager *K*, welke 9 cM. hoog, 4 cM. breed en 5 mM. dik was. Door eene opening in *K* is een 8 cM. lange koperen buis bevestigd, die aan beide zijden afgesloten wordt door een 1 cM. langen looden cylinder in welks as een kanaaltje van 1 mM. middellijn geboord was. Over het naar *P*

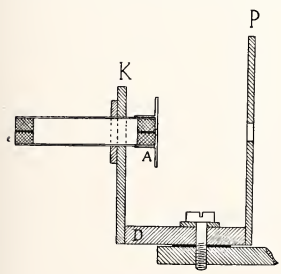


Fig. 2.

gekeerde einde van de koperen buis kan een nauwkeurig passende dop A (fig. 2) geschoven worden, waarvan het voorvlak uit een koperen plaatje bestaat met eene centrale opening van 2 mM. middellijn; tegen dit plaatje werden de kristallen vlak aangedrukt en met kleefwas op meerdere plaatsen bevestigd.

Tengevolge van de zorgvuldige afwerking dezer inrichting was men er zeker van, dat de RÖNTGENstralen, na door de beide boringen in de looden cylindertjes gegaan te zijn, een bundel vormen, die loodrecht staat zoowel op het kristalplaatje, als op de fotografische plaat.

De afmetingen zijn zóó gekozen, dat de afstand van de voorvlakte van den dop tot aan de gevoelige laag der fotografische plaat bij P, juist 50 mM. bedraagt, waarbij natuurlijk in aanmerking genomen zijn de dikte van het versterkingsscherm en van de zwarte papieren enveloppen, waarmede de fotografische plaat en het versterkingsscherm omgeven werden.

De fotografische plaat met het versterkingsscherm „Eresco" tegen de gevoelige laag, werd in twee enveloppen van zwart papier gehuld, en door een 3 mM. dik geelkoperen raam, dat iets breeder was dan de plaat P, en dat voorzien was van een 8×8 cM. groote opening, op de wijze van een fotografisch kopieer-raam met behulp van stalen veeren tegen P aangedrukt.

De drie dragers D konden met voldoende nauwkeurigheid in de goede richting gesteld worden met behulp van drie rechte, dunne breinaalden, welke door de boringen in de looden cylinders gestoken worden, terwijl er vervolgens op gelet wordt, dat ze in één punt A samenkomen. Om de antikathode in dit punt A te plaatsen, was de houten RÖNTGENbuis-drager bevestigd in een zwaar statief, hetwelk voorzien was van in drie loodrecht op elkaar staande richtingen verloopende sledebewegingen, waardoor het mogelijk was, om aan de RÖNTGENbuis nauwkeurig een zoodanigen stand te geven, dat de drie bundels op een achter P geplaatst fluoresceerend scherm even sterk lichtende vlekjes gaven. Er waren openingen van 1 cM. doorsnede in de platen P aangebracht, teneinde deze stralenbundels te kunnen waarnemen. Ter bescherming der fotografische plaat tegen ongewenschte inwerking van direkte of van sekundaire RÖNTGENstralen, waren tusschen de RÖNTGENbuis en de plaatdragers enkele grootere looden schermen aangebracht, tot eene gezamenlijke dikte van 2 cM., terwijl ook om de drie kristal- en plaatdragers zelf een looden kastje geplaatst werd, dat tevens aansloot tegen de genoemde, groote looden schermen; in den achterwand van dit kastje waren eveneens drie openingen gemaakt, die groot genoeg waren om de ongebogen stralen door te laten. Een bezwaar bij het gebruik van het versterkings-

scherm, bij de vorige onderzoekingen ondervonden, was de groote uitgebreidheid der centrale vlek op de foto's, die bij het reproduceeren zelfs nog grooter werd.[1]) De uitbreiding dier vlek moet worden toegeschreven aan de werking der sekundaire RÖNTGENstralen, welke door den ongebogen bundel bij zijn doorgang door het glas en door de gevoelige laag der fotografische plaat worden opgewekt, en die het naburige deel van het versterkingsscherm tot vrij sterke fluorescentie en inwerking op de fotografische plaat brengen. Dit bezwaar werd bij dit onderzoek voor het grootste deel opgeheven door een schijfje van 1 cM. middellijn uit het midden van het versterkingsscherm te snijden, en den binnenwand der opening met oostindische inkt te bedekken: wel bleef er daarna dan soms nog op de foto een fijne ring om het centrum over, maar door bij het afdrukken der platen een schijfje zwart papier koncentrisch op de plaats der centrale vlek te plakken, werd ook deze storing van het beeld nagenoeg geheel opgeheven.

§ 3. Van de voor ons doel noodige vertegenwoordigers der verschillende symmetrieklassen, konden niet alle in genoegzaam voortreffelijke kristallen verkregen worden, of bleken in ander opzicht voor de proefnemingen weinig geschikt te zijn. Zoo was bijv. het *natriumperjodaat* onbruikbaar, daar het aan de lucht al te snel zijn kristalwater verliest en dus verweert; het *benzil* bleek optisch-anomaal te zijn, en vertoonde de in eene latere verhandeling te beschrijven bijzondere verschijnselen. Van *cinnaber* waren, ondanks vele pogingen, geen grootere kristallen verkrijgbaar, die tevens genoegzaam homogeen waren, en die bovendien geene tweelingen bleken te zijn.

Van *roodzinkerts* konden alleen sterk gestoorde en uit lagen opgebouwde individuën verkregen worden; bij *nephelien* waren de kristallen, ofschoon zeer klein, blijkbaar toch nog polysynthetische vergroeiingen.

Volkomen ondubbelzinnige resultaten konden echter tenslotte verkregen worden bij de mineralen: *phenakiet, dolomiet, kwarts, toermalijn, calciet, apatiet* en *beryll*, terwijl ook de bevindingen bij enkele der *nephelien*-praeparaten en bij *cinnaber*, gesneden loodrecht op de *c*-as, als met de theorie in overeenstemming kunnen beschouwd worden.

---

[1]) De middellijn van het beeld der ongebogen stralen was ± 2 mM., zooals ook uit de afmetingen van de gebruikte inrichting volgt: door fotografische uitstraling of door de bovengenoemde sekundaire stralen echter was de centrale vlek op de afdrukken soms ± 8 mM. in diameter.

§ 4. *Beschrijving van het onderzochte materiaal.*

a. Toermalijn. Voor onze waarnemingen bezigden wij een fraai donkergroen toermalijnkristal van *Brazilië*. Het beeld dat bij doorstraling in de richting der optische as verkregen werd, is reeds vroeger weergegeven[1]); het vertoont de verwachte symmetrie, n.l. ééne drietallige hoofd-as en drie vertikale symmetrie-vlakken. (Zie de stereografische projektie op Plaat VI, fig. 1).

Het plaatje parallel aan $\{10\bar{1}0\}$ was eenmaal 3,05 mM. dik, een ander maal slechts 1,15 mM. Beide beelden (zie Plaat I, fig. 1 en 2, en Plaat VI, fig. 2) bezitten slechts één enkel symmetrie-vlak, loodrecht op het prisma-vlak. De vlekken op het beeld van het dikkere plaatje zijn zeer breed, en *niet ovaal*, maar bijna *rechthoekig*. Reeds vroeger werd dit verschijnsel vermeld in het geval van het natriumchloraat, van den sylvien, enz.[2]). Thans blijkt, dat de *dikte* van het kristal daarop hoofdzakelijk van invloed is: inderdaad zijn de vroeger besproken beelden bij het natriumchloraat en het sylvien eveneens met *zeer dikke* plaatjes, verkregen. Deze eigenaardigheid is ook in andere gevallen door ons teruggevonden, wanneer voor de proef dikkere plaatjes gebezigd werden: vaak zijn de vlekken in dat geval dubbelvlekken, welke ineenvloeiend, den indruk van een min of meer afgeronden rechthoekigen vorm maken. De verklaring van het verschijnsel meenen wij aldus te moeten geven, dat bij niet sterk absorbeerende stoffen zóóvele achtereenvolgende molekuullagen aan de vorming der vlek bijdragen, dat de beelden van de uiterste lagen van den geheelen stapel, op merkbaar van elkaar verschillende plaatsen zullen vallen, omdat die lagen op verschillenden afstand van de fotografische plaat gelegen zijn. Aldus ineenvloeiend, zullen zij op die wijze tenslotte den afgerond rechthoekigen vorm der verbreede vlek te weeg kunnen brengen.

Het vierde toermalijnplaatje was parallel aan $\{\bar{1}2\bar{1}0\}$; het beeld vertoont, als eenig symmetrie-element, de twee-tallige as, welke met de normaal op de fotografische plaat samenvalt. (Plaat I, fig. 3).

De uitkomsten van de proefneming zijn hier derhalve geheel en al in overeenstemming met de resultaten der theoretische afleiding.

b. Phenakiet. Ter beschikking stonden ons zeer fraaie, kleurlooze en glasheldere phenakietkristallen van *San Miguël, Minas Geraës* in *Brazilië*.

Het plaatje loodrecht op de *c*-as vertoonde eene éénassige interferentie-figuur van positief karakter, welke met een geringe anomalie

[1]) Zie deze Verslagen, **23**, 1207—1220, (1915); Plaat I, fig. 4; Plaat IV, fig. 4.

[2]) Ibidem, p. 1210; noot 1.

aangedaan was, die zich openbaarde door eene twee-assigheid met uiterst kleinen assenhoek; deze storing bleek echter van *geen* invloed op het buigings-beeld te zijn. De dikte van het plaatje was 1,1 mM.; het fotografische beeld was niet fraai, en de belangrijkste vlekken waren door de sterk uitgebreide centrale vlek bedekt. Later werd door ons met de boven beschrevene nieuwe inrichting nog een flauw, maar zeer volkomen symmetrisch beeld verkregen, waarnaar de stereografische projektie op plaat VI, fig. 3, vervaardigd werd. Blijkbaar is er maar één enkele drietallige as; er zijn geene symmetrie-vlakken in het beeld aanwezig.

Het plaatje parallel $\{10\bar{1}0\}$ was 1.20 mM., dat parallel $\{\bar{1}2\bar{1}0\}$ 1.15 mM. dik. Met behulp hiervan werden twee zeer fraaie foto's verkregen, welke op Plaat I, fig. 4, en Plaat II fig. 5 afgebeeld zijn; de richting der *c*-as is in deze figuren vertikaal. De buigingsbeelden zijn volkomen onsymmetrisch; de uitkomst is dus ook hier geheel, zooals op grond der theorie verwacht kan worden.

c. Tot dezelfde symmetrie-klasse als phenakiet, behoort ook de *Dolomiet.* Uit een prachtig, waterhelder kristal van *Binnenthal, Zwitserland,* werden onberispelijke plaatjes parallel $\{0001\}$, $\{10\bar{1}0\}$ en $\{\bar{1}2\bar{1}0\}$ gesneden. Het plaatje loodrecht op de *c*-as was 0.92 mM. dik; de fraaie interferentie-figuur van negatief karakter bleek nauwkeurig centrisch georiënteerd. Het plaatje parallel $\{10\bar{1}0\}$ was 1.14 mM., dat parallel $\{\bar{1}2\bar{1}0\}$ was 1,11 mM. dik.

De verkregen, zeer fraaie buigingsbeelden zijn in fig. 6, 7 en 8 op Plaat II weergegeven, alsmede in stereografische projektie op Plaat VI, in fig. 4 tot 6. Het beeld loodrecht op de *c*-as bezit enkel eene drietallige symmetrie-as; de beide andere zijn geheel onsymmetrisch, juist als in het geval van den phenakiet. Ook in dit geval is dus de ervaring geheel in overeenstemming met de theoretische verwachting.

d. Calciet. Uit een glashelder calciet-kristal van *IJsland* werden twee plaatjes geslepen: het plaatje parallel $\{10\bar{1}0\}$ was 1,15 mM. dik, dat parallel $\{\bar{1}2\bar{1}0\}$ eveneens. De beide beelden waren te flauw, om met succes te kunnen worden afgedrukt; zij zijn echter in stereografische projektie in fig. 7 en 8 op Plaat VI weergegeven. Voor een plaatje parallel aan $\{0001\}$ is vroeger door Bragg het Röntgenogram [1]) gepubliceerd; het beeld heeft een drietallige as en drie vertikale symmetrie-vlakken. De symmetrie dezer beelden is dezelfde als die, welke in het geval van den toermalijn werd gevonden, — juist zooals op grond der theorie verwacht kon worden.

[1]) W. L. Bragg Zie o.a. Zeits. f. Anorg. Chem. **90**. 206. (1914); Proc. Royal Soc. A. **89**. 248. (1913).

Opmerkelijk is het, dat in het beeld parallel $\{10\bar{1}0\}$, ofschoon er maar één enkel vertikaal symmetrie-vlak voorhanden is, toch eene zeer sterke toenadering te erkennen is tot het geval, waarin twee onderling loodrechte symmetrie-vlakken voorhanden zijn.

e. Beryll. Wij hadden zeer fraaie plaatjes ter beschikking, geslepen uit een prachtig kleurloos, glashelder beryll-kristal van het *Aduntschilon*-gebergte in *Transbaikalië*. Het plaatje parallel $\{0001\}$ was 1.10 mM. dik, dat parallel aan $\{10\bar{1}0\}$ 1.17 mM., en dat parallel $\{\bar{1}2\bar{1}0\}$ 1.16 mM. dik.

Het buigingsbeeld parallel $\{0001\}$ (Plaat III, fig. 9), vertoont eene zestallige hoofd-as en zes vertikale symmetrie-vlakken. Daarmede is tevens bewezen, dat de beryll inderdaad *di*hexagonaal is, en de destijds door Viola [1]) tegen die opvatting geopperde bezwaren kunnen derhalve *niet* als steekhoudend aangezien worden.

De beide andere beelden (Plaat III, fig. 10 en Plaat IV, fig. 11) zijn, in algeheele overeenstemming met de theorie, weder symmetrisch naar twee onderling loodrechte vlakken.

Zij zijn in stereografische projektie weergegeven in de figuren 9 tot 11, op Plaat VI. Het beeld van 't plaatje parallel $\{10\bar{1}0\}$, viel steeds *iets* scheef uit, blijkbaar als gevolg eener niet volkomen juiste oriënteering der kristalsnede.

f. Apatiet. Uit een fraai kristal van *Zillerthal, Tyrol,* werden twee plaatjes geslepen. Van het plaatje loodrecht op de *c-as* is het beeld reeds vroeger door ons weergegeven [2]) Het tweede plaatje was parallel $\{10\bar{1}0\}$, en 1.30 mM. dik. Het fraaie buigingsbeeld is op Plaat IV in fig. 12 weergegeven; beide beelden in stereografische projektie vindt men op Plaat VI in fig. 12 en 13. Het beeld parallel aan $\{10\bar{1}0\}$ vertoont alleen één enkel horizontaal symmetrie-vlak, geheel overeenkomstig, aan wat op grond der theoretische afleiding verwacht kan worden.

g. Kwarts. Uit een glashelder kristal van den *St. Gothard* werden vier plaatjes geslepen. Het beeld van het plaatje loodrecht op de *c*-as was zóó flauw, dat van afdrukken ervan te maken geen sprake kon zijn. Eene schematische voorstelling der voornaamste, steeds *dubbele* vlekken is op Plaatje VII in fig. 14 gegeven. Het beeld heeft eene drietallige as, en drie vertikale symmetrie-vlakken.

Twee verschillende plaatjes, ieder parallel aan $\{\bar{1}2\bar{1}0\}$ geslepen, en resp. 1.12 mM. en 1.05 mM. dik, leverden bijzonder merkwaardige

---

[1]) Viola. Z. f. Kryst. **34**, 381. (1901).

[2]). Deze Verslagen, **23**. 1207, e.v. (1915); Plaat I, fig. 3; Plaat IV, fig. 1.

beelden. Ofschoon nl. beide plaatjes zéér nauwkeurig georiënteerd waren, en onder de mikroskoop volstrekt geene verschillen, noch eenige door optische hulpmiddelen aantoonbare inhomogeniteit openbaarden, — was het beeld, verkregen met het eerste plaatje, *symmetrisch naar twee onderling loodrechte vlakken*; het andere, dat door precies dezelfde vlekken gevormd werd, had eene geheel andere intensiteitsverdeeling daarvan, zoodat het beeld alleen *volgens één enkele tweetallige as* symmetrisch was. Ook bij herhaling der proef met de eerste kwartsplaat, welke thans op eene andere plaats doorstraald werd, bleek de abnormale symmetrie van het beeld wederom op te treden.

Hier deed zich dus voor het eerst bij een éénassig kristal eene zonderlinge anomalie voor, n.l. dáárin bestaande, dat er feitelijk een symmetrie-vlak, loodrecht op de drie-tallige as aan het kristal schijnt toegevoegd, waardoor tevens drie vertikale, door de *c*-as gaande symmetrie-vlakken worden bepaald; zoodat de hoofdas daardoor feitelijk tot eene *zes*tallige schijnt te worden. Op de oórspronkelijke negatieven is het verschil in symmetrie der beide beelden zeer duidelijk te zien; in de afdrukken (op Plaat IV, fig. 13 en 14) is zulks minder in het oog loopend, maar in de twee stereografische projektie's, welke hier naast elkander zijn weergegeven, (fig. 3 en fig. 4), is het verschil tusschen het normale en het abnormale beeld goed tot uitdrukking gebracht.

Eene dergelijke anomalie, n.l. de toevoeging van een horizontaal symmetrie-vlak loodrecht op de drietallige as, is waarschijnlijk ook aanwezig in het buigingsbeeld, verkregen met een plaatje parallel aan $\{10\bar{1}0\}$ geslepen; de dikte van dit plaatje bedroeg 1.10 mM. Ofschoon het plaatje aan de optische as evenwijdig was, zoo bleek het niet precies parallel aan $\{10\bar{1}0\}$ te zijn, daar het beeld dientengevolge het *vertikale* symmetrievlak miste is het hier niet gereproduceerd. De stereografische projektie's der normale beelden zijn op Plaat VII, in de fig. 14, 15 en 16 weergegeven.

Eene zorgvuldige mikroskopische vergelijking van de beide plaatjes parallel $\{\bar{1}2\bar{1}0\}$ vermocht *geene* optische verschillen aan het licht te brengen.

Men zou kunnen onderstellen, dat het plaatje evenwijdig aan $(\bar{1}2\bar{1}0)$, hetwelk het abnormale buigingsbeeld opleverde, in waarheid een tweelingsplaatje ware volgens de Braziliaansche tweelingswet, waarbij dus een vlak van $(\bar{1}2\bar{1}0)$ als tweelingsvlak fungeert. Aangezien loodrecht op $(\bar{1}2\bar{1}0)$ bovendien eene tweetallige as voorhanden is, zou het Röntgenbeeld dan inderdaad tevens volgens twee onderling lood-

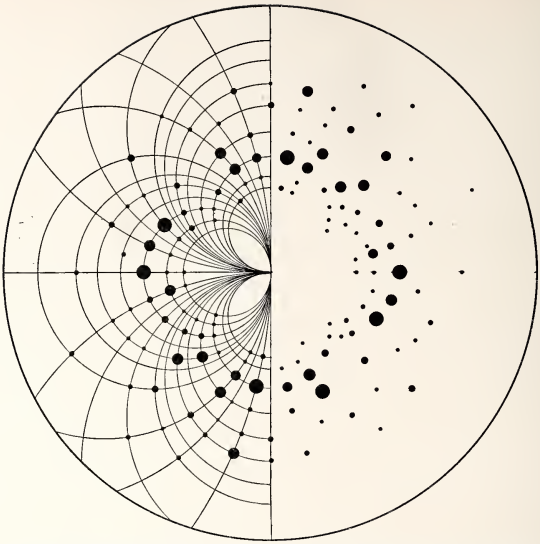


Fig. 3. Stereografische Projektie van het Röntgenogram van rechtsdraaiend Kwarts. Plaatje parallel aan $(\bar{1}2\bar{1}0)$. (Normale Beeld).

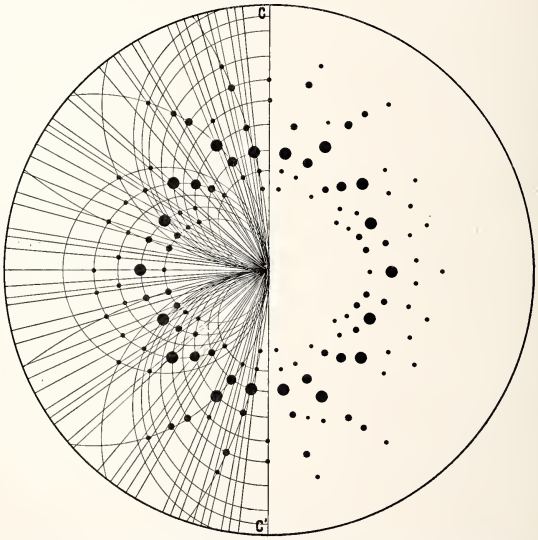


Fig. 4. Stereografische Projektie van het Röntgenogram van rechtsdraaiend Kwarts. Plaatje parallel aan $(\bar{1}2\bar{1}0)$. (Abnormale Beeld).

rechte vlakken symmetrisch zijn. Echter kan deze onderstelling dan toch nog in geen geval begrijpelijk maken, waarom het buigingsbeeld van het plaatje, dat uit *hetzelfde* kristal evenwijdig aan $(10\bar{1}0)$ gesneden was, naar alle waarschijnlijkheid *óók een horizontaal symmetrie-vlak* vertoont; zoodat de gegeven voorstelling der zaak toch nog *niet* als eene afdoende verklaring van de zonderlinge symmetrie der Röntgenogrammen, parallel aan $(10\bar{1}0)$ *en* $(\bar{1}2\bar{1}0)$ kan aangezien worden. Vooralsnog is deze abnormaliteit dus nog niet definitief verklaard; wij komen later op deze aangelegenheid terug.

h. Nephelien. Van een klein helder kristal van den *Vesuvius* werden drie plaatjes onderzocht. Het plaatje loodrecht op de *c*-as vertoonde eene goed gecentreerde, éénassige interferentie-figuur, met slechts zeer geringe anomalie; de dikte was 0.70 mM. Het verkregen beeld was uiterst zwak: de vlekken, die evenals bij kwarts, alle *dubbel* waren, lagen zeer ver van het midden, en waren zóó flauw, dat aan eene reproduktie niet te denken was. Echter was het mogelijk om in het schematische beeld op Plaat VII, fig. 17 de aanwezigheid eener *zes*tallige hoofd-as te erkennen; er waren *geen* vertikale symmetrie-vlakken aanwezig.

Het plaatje parallel aan $\{10\bar{1}0\}$ was 0.71 mM. dik en gaf een vrij goed beeld, dat op Plaat VII in fig. 18, in stereografische projektie is weergegeven. Alle punten er in waren eveneens dubbel, en wel waren de assen der ovale vlekjes ten opzichte van elkaar scheef geplaatst, zoodat elk paar den indruk maakte van eene pijlspits. Een en ander wijst wel op eene tweelingsstruktuur van het mineraal. De figuur was enkel symmetrisch naar een horizontaal vlak. Van het derde plaatje kon geen behoorlijk beeld verkregen worden, daar het al te inhomogeen en bovendien ook gestoord bleek te zijn.

i. Dat de *cinnaber*, in de richting der *c*-as doorstraald, een beeld geeft, welks symmetrie met de theorie in algeheele overeenstemming is, werd reeds vroeger vermeld[1]); de buigingsfiguur is hier nog eens in stereografische projektie weergegeven (Plaat VI, fig. 19). Tenslotte is op Plaat V in fig. 15 nog het fraaie Röntgenogram van den *pennien* afgebeeld; ofschoon dit mineraal *mimetisch* is, en duidelijk optisch-abnormaal, zoo is toch in dit geval blijkbaar de samenvoeging der lamellen zóó regelmatig en volkomen, dat de algeheele kombinatie niet van een zuiver trigonaal kristal is te onderscheiden. Merkwaardig is hier, evenals destijds bij de beelden van den *sylvien* werd waargenomen, de uitstraling van de centrale vlek volgens een achttiental richtingen; het schijnt dat die uitstraling in eenig verband

[1]) Deze Verslagen, **23**. p. 1213; zie fig. 5, op Plaat IV.

staat met de ligging van bepaalde glijdvlakken in het kristal. De dikte van het donkergroene, positief dubbelbrekende en duidelijk optisch-abnormale plaatje, was 0.81 mM.

§ 4. Wanneer wij de in alle deze gevallen verkregen uitkomsten thans samenvatten, dan blijkt het, dat met uitzondering van de bij de kwartsplaatjes waargenomen verschijnselen, welke zich bovendien toch wel het best als „anomaliën" laten opvatten, — *de symmetrie* der Röntgen*beelden steeds in overeenstemming is met die, welke op grond der aanvaarde theorie van het verschijnsel verwacht kan worden.* Omgekeerd is daarmede de juistheid van de vooropgestelde *centrische symmetrie* van het verschijnsel tevens afdoende bewezen. Het genoemde feit spreekt wel overtuigend *tegen* de meening, alsof het eigenaardige verschijnsel van het wegvallen van bepaalde symmetrie-vlakken in de buigings-beelden van dubbelbrekende kristallen, met de optische anisotropie iets te maken zou hebben.

Immers ware dit zoo, dan zou het niet in te zien zijn, waarom geene der talrijke beelden van eenassige kristallen, die hier loodrecht op hunne optische as doorstraald werden, en die dus óók aan dubbelbrekende plaatjes beantwoorden, het vroeger opgemerkt verschijnsel vertoont. Anderzijds maant het geval van de kwartsbeelden aan tot omzichtigheid; blijkbaar kàn de symmetrie der beelden door nog onbekende *sekundaire* invloeden, eene *afwijkende* schijnen, — zoowel *hooger* (kwarts), of *lager* (rhombische kristallen), als op grond der theorie van het buigings-verschijnsel mag verwacht worden.

§ 5. Wij hebben naar aanleiding dezer overwegingen onze studie met enkele optisch-tweeassige (rhombische kristallen) hervat, en zijn begonnen met een hernieuwd onderzoek van *hetzelfde* glasheldere en zeer fraaie *hambergiet*-plaatje, parallel aan {010}, hetwelk destijds [1]) een zoo sterk abnormaal beeld geleverd had. *Op eene andere plaats doorstraald, verkregen wij thans, en bij herhaling, een volkomen normaal buigings-beeld,* dat dus naar twee onderling loodrechte vlakken symmetrisch was. Het normale beeld is op Plaat V in fig. 16 nog eens als foto, en beide beelden in fig. 5 en 6 naast elkaar in stereografische projektie weergegeven. Het is merkwaardig, dat met het normale beeld als maatstaf, het abnormale beeld verschijnt als een „vervormd" normaalbeeld, en wel, alsof het kristalplaatje rondom de vertikale hoofdrichting over zekeren hoek gedraaid is. Opmerkelijk is de geheel verschillende intensiteitsverdeeling der vlekken en ook de verschillende ligging daarvan in beide gevallen. Mikroskopisch is

[1]) Deze Verslagen, **23** loco cit., Plaat II, fig. 8; Plaat IV, fig. 11.

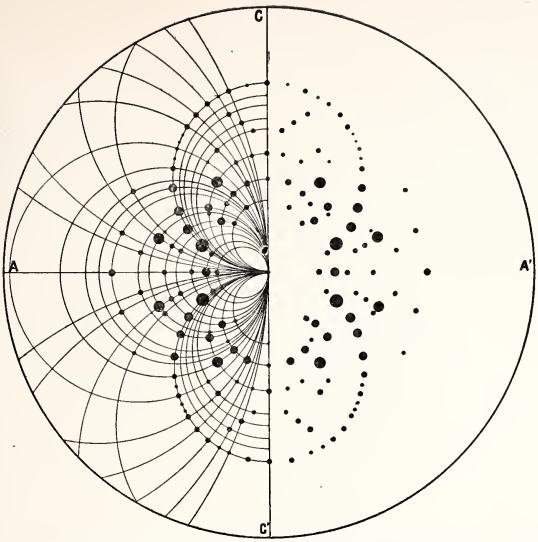


Fig. 5. Stereografische Projektie van het Röntgenogram van den Hambergiet. Plaatje parallel aan 010). (Normale Beeld).

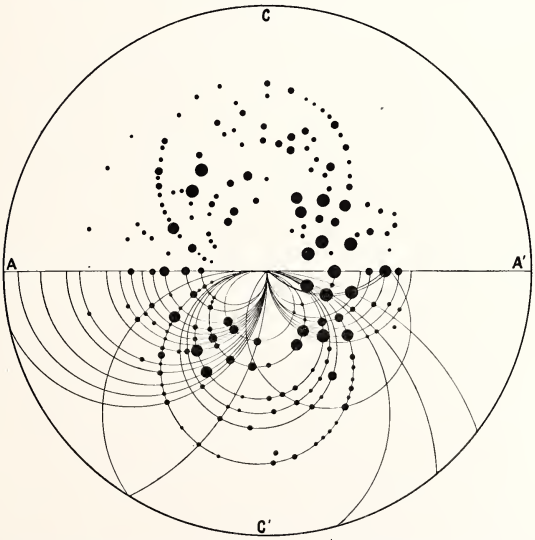


Fig. 6. Stereografische Projektie van het Röntgenogram van den Hambergiet. Plaatje parallel aan (010). (Abnormale Beeld).

er *geen* verschil te bespeuren in de verschillende deelen van het kristal: wel bleken er bij zeer sterke vergrooting langgestrekte, zeer kleine insluitingen in het plaatje aanwezig te zijn, maar deze waren op juist *dezelfde* wijze óók in de twee andere hambergietplaatjes, welke parallel aan {100} en {001} gesneden werden, aanwezig, en desondanks gaven deze plaatjes *steeds* dezelfde, *geheel normale* beelden; zoodat dáárin de oorzaak van het verschijnsel niet gelegen kan zijn.

Bij herhaling van onze proeven met *dezelfde* plaatjes van *natrium-ammoniumtartraat* als vroeger, verkregen wij bij het, — oppervlakkig iets ruwer, — plaatje parallel aan {100}, *hetzelfde abnormale* beeld als vroeger: slechts enkele stippen ontbraken in vergelijk met het vroegere beeld. Het eveneens oppervlakkig wat ruwe plaatje parallel aan {010} echter, gaf merkwaardigerwijze weliswaar óók een abnormaal beeld; maar thàns was, *bij denzelfden stand van het plaatje als bij de vroegere opname, daarin juist het andere der twee symmetrie-vlakken tot uiting gekomen*! Vroeger was het met dit plaatje verkregen abnormale beeld symmetrisch naar het vlak {001}; thans juist naar {100}. Aangezien de plaatjes van het *tartraat* beide ietwat aan hun oppervlakte veranderd waren door eene intredende verweering, werden uit een nieuw, glashelder kristal van het zout drie nieuwe plaatjes geslepen, en op dezelfde wijze onderzocht.

Hiermede nu werden drie naar *twee* vlakken symmetrische beelden verkregen, welke het dus tevens mogelijk maakten, de gedeeltelijke symmetrie der beide abnormale beelden van {010}, met het normale beeld te vergelijken. De drie normale en de abnormale beelden zijn in stereografische projektie op Plaat VII in fig. 20 tot 25 weergegeven.

§ 6. Wij hebben ons door bijzonder daartoe strekkende proefnemingen ervan overtuigd, dat eene afwijking van den planparallellen vorm van het *hambergiet*-plaatje de oorzaak van de gedeeltelijke symmetrie in het vroeger verkregene beeld *niet* kan zijn. Trouwens bij de talrijke *cordiëriet*-opnamen, — met materiaal van allerlei vindplaatsen, — werden *steeds* analoge, doch slechts naar één vlak symmetrische beelden verkregen; zoodat het verschijnsel bij dit mineraal wel *altijd* blijkt op te treden. Bij onze wijze van proefnemen, waarbij vaststaande, op de draaibank zuiver rechthoekig afgedraaide kristaldragers gebezigd worden, is eene eenigszins belangrijke fout in de orienteering wel uitgesloten. Trouwens bleken toch ook vroeger de met behulp van hetzelfde toestel georienteerde plaatjes, vaak in eene der àndere hoofdrichtingen van de onderzochte kristallen, geheel *normale* beelden te leveren: zoodat inderdaad in eene *systematische*

H. HAGA EN F. M. JAEGER. „OVER DE SYMMETRIE DER RöNTGENOGRAMMEN VAN TRIGONALE EN HEXAGONALE KRISTALLEN, EN OVER NORMALE EN ABNORMALE BUIGINGSBEELDEN VAN KRISTALLEN IN HET ALGEMEEN."

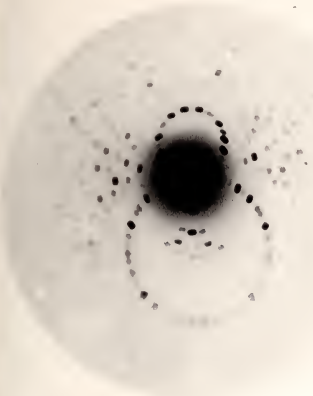


Fig. *1.*
Toermalijn. Plaatje parallel aan $(01\bar{1}0)$.
dikte: 3.05 m.M.

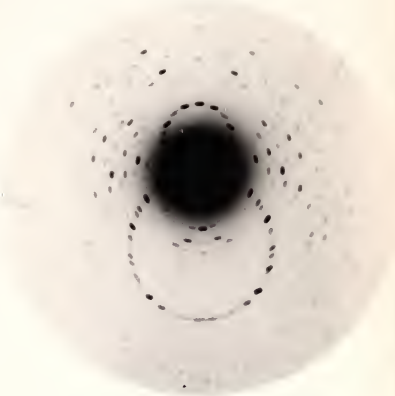


Fig. *2.*
Toermalijn. Plaatje parallel aan $(01\bar{1}0)$.
dikte: 1.15 m M.

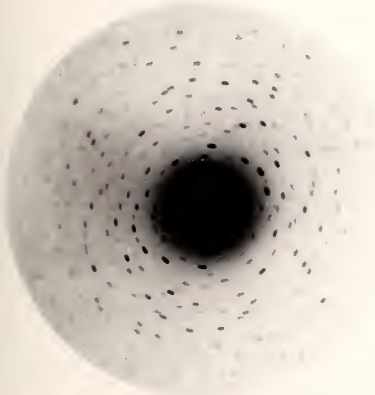


Fig. *3.*
Toermalijn. Plaatje parallel aan $(12\bar{1}0)$.

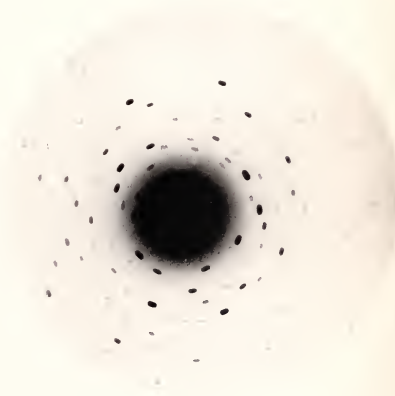


Fig. *4.*
Phenakiet. Plaatje parallel aan $(01\bar{1}0)$.

HELIOTYPIE, VAN LEE AMSTERDAM

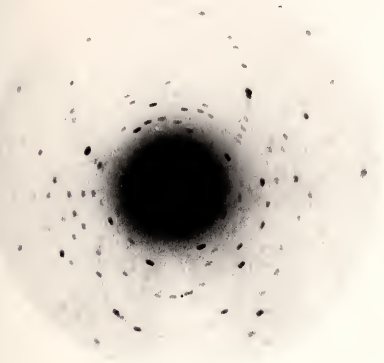


Fig. 5.
Phenakiet. Plaatje parallel aan $(\bar{1}2\bar{1}0)$.

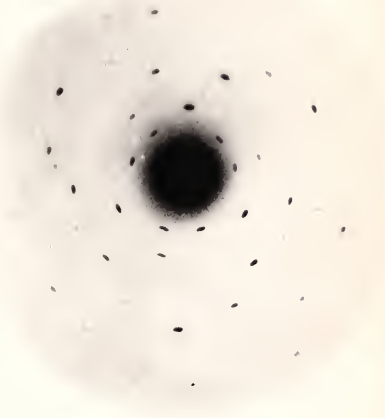


Fig. 6.
Dolomiet. Plaatje parallel aan (0001).

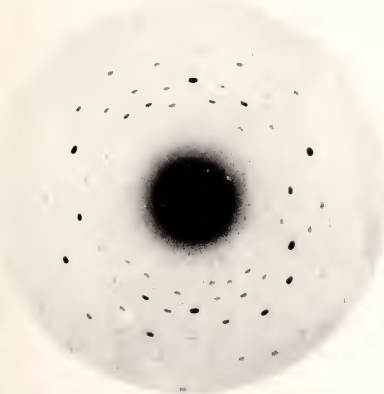


Fig. 7.
Dolomiet. Plaatje parallel aan $(01\bar{1}0)$.

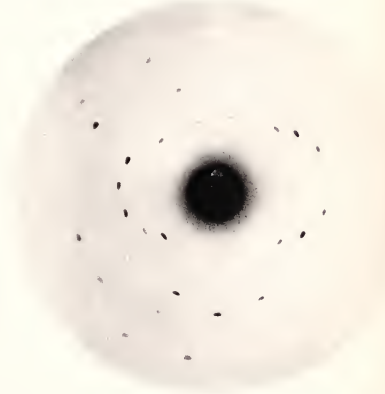


Fig. 8.
Dolomiet. Plaatje parallel aan $(\bar{1}2\bar{1}0)$.

HELIOTYPIE, VAN LEER, AMSTERDAM.

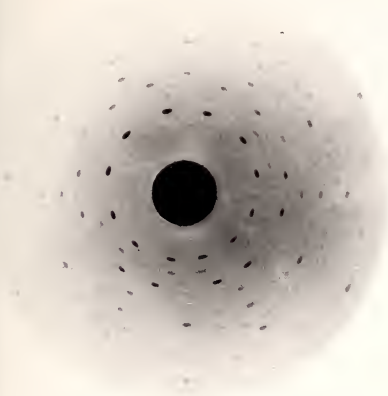


Fig. *9*.
Beryll. Plaatje parallel aan (0001).

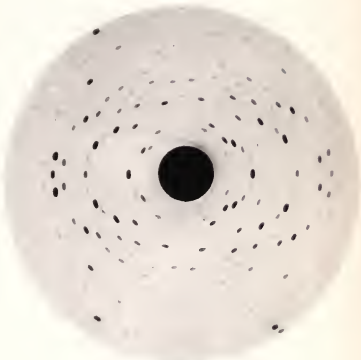


Fig. *10*.
Beryll. Plaatje bijna parallel aan $(10\bar{1}0)$.

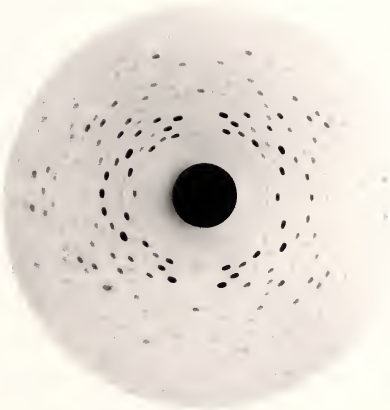


Fig. *11*.
Beryll. Plaatje parallel aan $(\bar{1}2\bar{1}0)$.

HELIOTYPIE, VAN LEER AMSTERDAM

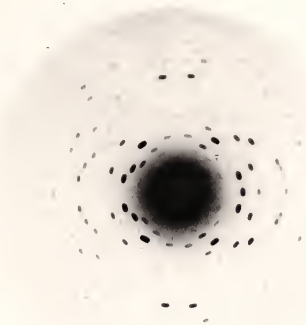


Fig. *12*.
Apatiet. Plaatje parallel aan $(10\bar{1}0)$.

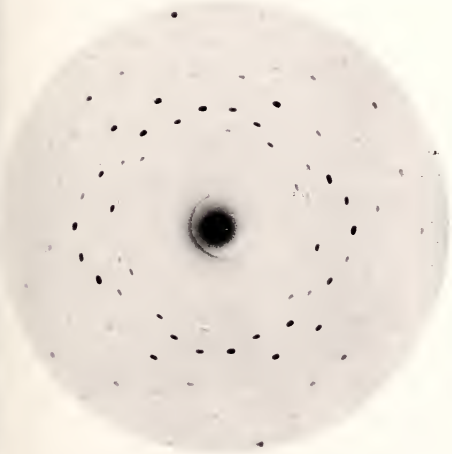


Fig. *13*.
Kwarts. Plaatje parallel aan $(\bar{1}2\bar{1}0)$.
(normale beeld).

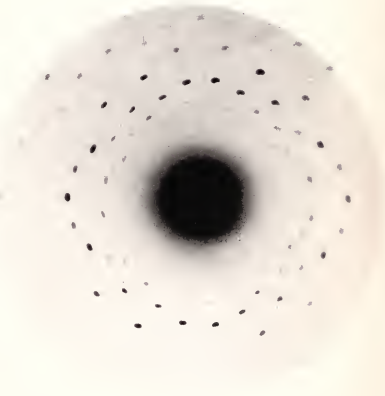


Fig. *14*.
Kwarts. Plaatje parallel aan $(\bar{1}2\bar{1}0)$.
(Abnormale beeld).

HELIOTYPIE, VAN LEER AMSTERDAM

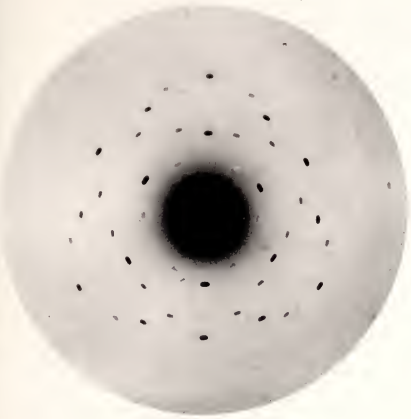


Fig. *15*
Pennien. Plaatje parallel aan (0001).

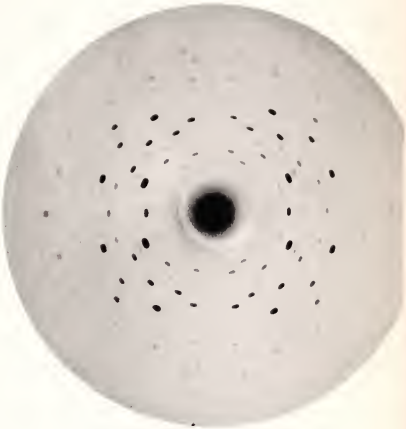
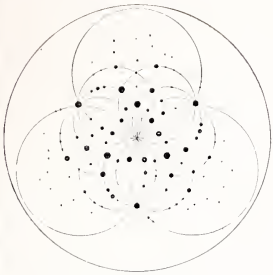


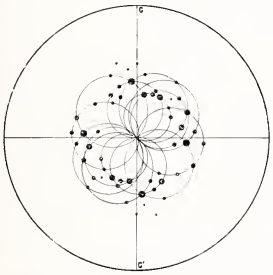
Fig. *16*.
Hambergiet. Plaatje parallel aan (010).
(normale beeld).

Fig. *17*.
Zinkvitriool Splijtingslamel, nauwkeurig parallel aan (010).
(De b-as is 1e bissectrix).

HELIOTYPIE, VAN LEER AMSTERDAM



4. Stereografische Projektie van het Röntgenogram van Dolomiet. Plaatje parallel aan (0 0 0 1).



8. Stereografische Projektie van het Röntgenogram

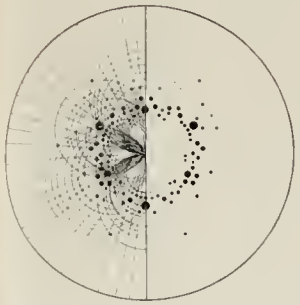


Fig. 1. Stereografische Projektie van het Rontgenogram van den Toermalijn. Plaatje parallel aan (0 0 0 1).

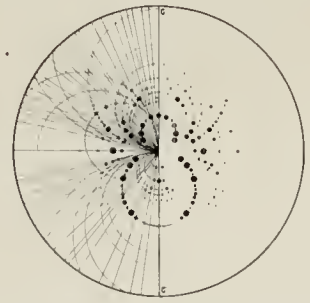


Fig. 2. Stereografische Projektie van het Röntgenogram van den Toermalijn. Plaatje parallel aan (0 1 $\bar{1}$ 0).

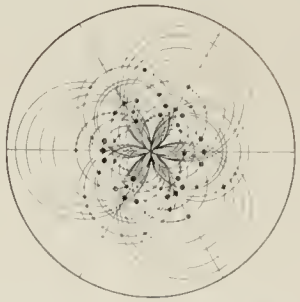


Fig. 3. Stereografische Projektie van het Rontgenogram van den Phenakiet. Plaatje parallel aan (0 0 0 1).

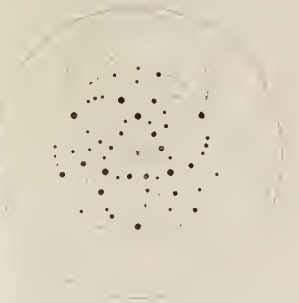


Fig. 4. Stereografische Projektie van het Röntgenogram van Dolomiet. Plaatje parallel aan (0 0 0 1).

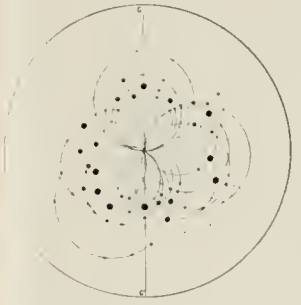


Fig. 5. Stereografische Projektie van het Rontgenogram van Dolomiet. Plaatje parallel aan (0 1 $\bar{1}$ 0).

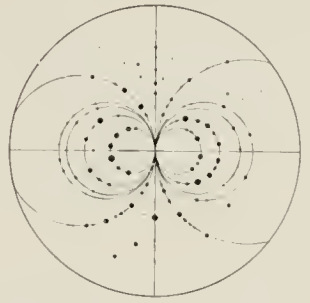


Fig. 6. Stereografische Projektie van het Rontgenogram van Dolomiet. Plaatje parallel aan ($\bar{1}$ 2 $\bar{1}$ 0).

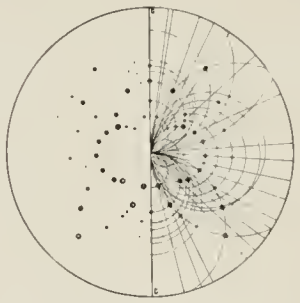


Fig. 7. Stereografische Projektie van het Rontgenogram van Calciet. Plaatje parallel aan (1 0 $\bar{1}$ 0).

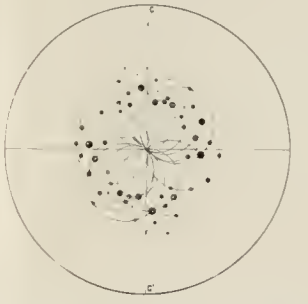


Fig. 8. Stereografische Projektie van het Rontgenogram van Calciet. Plaatje parallel aan ($\bar{1}$ 2 1 0).

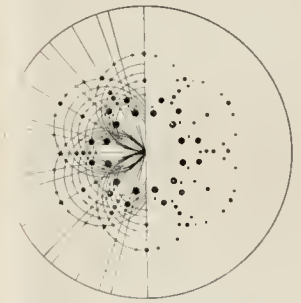


Fig. 9. Stereografische Projektie van het Röntgenogram van den Beryll. Plaatje parallel aan (0 0 0 1).

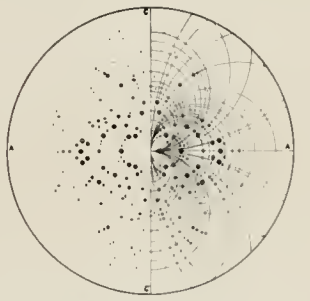


Fig. 10. Stereografische Projektie van het Rontgenogram van den Beryll. Plaatje parallel aan (1 0 $\bar{1}$ 0)

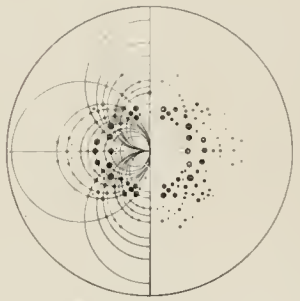


Fig. 11. Stereografische Projektie van het Rontgenogram van den Beryll. Plaatje parallel aan ($\bar{1}$ 2 $\bar{1}$ 0).

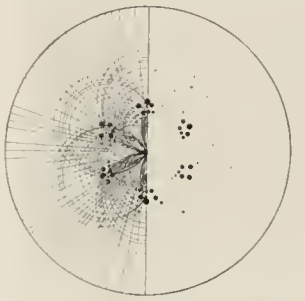


Fig. 12. Stereografische Projektie van het Rontgenogram van den Apatiet. Plaatje parallel aan (0 0 0 1).

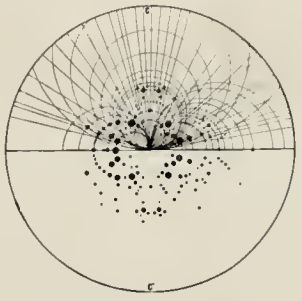


Fig. 13. Stereografische Projektie van het Röntgenogram van Apatiet. Plaatje parallel aan (1 0 $\bar{1}$ 0).

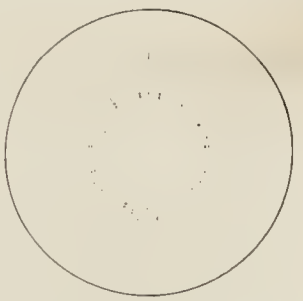


Fig. 14. Stereografische Projektie van het Rontgenogram van rechtsdraaiend Kwarts. Plaatje parallel aan (0 0 0 1).

Fig. 15. Ste
van rechtsd

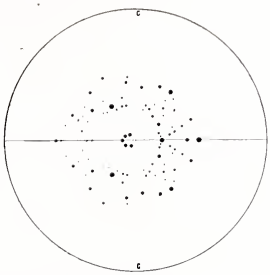


Fig. 18. Stereografische Projektie van het Röntgenogram van den Nephelien. Plaatje parallel aan $(\bar{1}\,2\,\bar{1}\,0)$.

Fig. 19. Stere
den rechtsdra

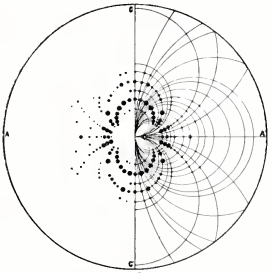


Fig. 22. Stereografische Projektie van het Röntgenogram van rechtsdraaiend Natrium-Ammonium-Tartraat. Plaatje parallel aan (0 1 0). (Normale Beeld).

Fig. 23. Ste
van rec
Plaatje

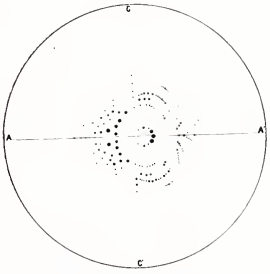


Fig. 26. Stereografische (schematische) Projektie van het Röntgenogram van Zinkvitriool. Plaatje parallel aan (0 1 0). Abnormaal Beeld, verkregen met eene volkomen heldere splijtingslamel, nauwkeurig loodrecht op de 1e bissectrix georienteerd.

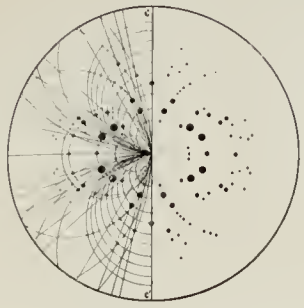


Fig. 15. Stereografische Projektie van het Rontgenogram van rechtsdraaiend Kwarts. Plaatje parallel aan (1 0 $\bar{1}$ 0).

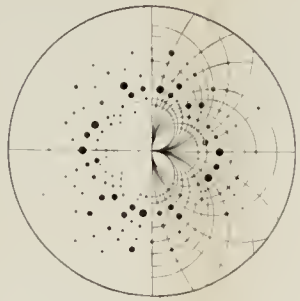


Fig. 16. Stereografische Projektie van het Rontgenogram van rechtsdraaiend Kwarts. Plaatje parallel aan ($\bar{1}$ 2 $\bar{1}$ 0). (Normale Beeld).

Fig. 17. Stereografische Projektie van het Rontgenogram van den Nephelien. Plaatje parallel aan (0 0 0 1). (Schematisch).

Fig. 18. Stereografische Projektie van het Rontgenogram van den Nephelien. Plaatje parallel aan ($\bar{1}$ 2 $\bar{1}$ 0).

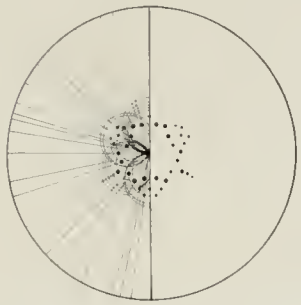


Fig. 19. Stereografische Projektie van het Rontgenogram van den rechtsdraaienden Cinnaber. Plaatje parallel aan (0 0 0 1).

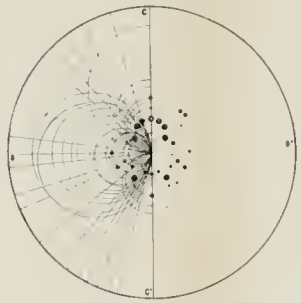


Fig. 20. Stereografische Projektie van het Rontgenogram van rechtsdraaiend Natrium-Ammonium-Tartraat Plaatje parallel aan (1 0 0). (Abnormale Beeld).

Fig. 21. Stereografische Projektie van het Rontgenogram van rechtsdraaiend Natrium-Ammonium-Tartraat. Plaatje parallel aan (1 0 0). (Normale Beeld).

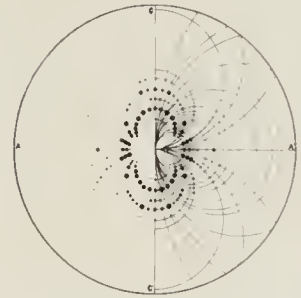


Fig. 22. Stereografische Projektie van het Rontgenogram van rechtsdraaiend Natrium-Ammonium-Tartraat Plaatje parallel aan (0 1 0). (Normale Beeld).

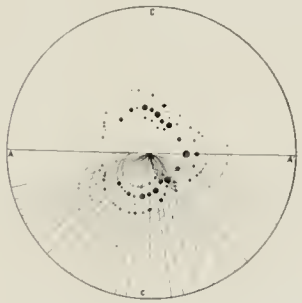


Fig. 23. Stereografische Projektie van het Rontgenogram van rechtsdraaiend Natrium-Ammonium-Tartraat Plaatje parallel aan (0 1 0). (Abnormale Beeld).

Fig. 24 Stereografische Projektie van het Rontgenogram van het rechtsdraaiend Natrium-Ammonium-Tartraat. Plaatje parallel aan (0 1 0) Abnormale Beeld, loodrecht op het eerste, bij denzelfden stand van het plaatje.

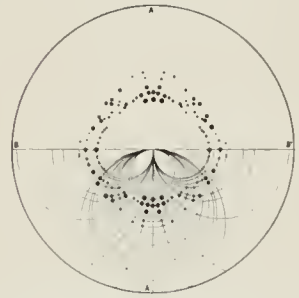


Fig. 25. Stereografische Projektie van het Rontgenogram van rechtsdraaiend Natrium-Ammonium-Tartraat. Plaatje parallel aan (0 0 1).

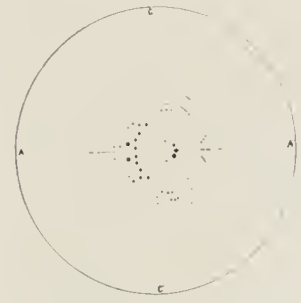


Fig. 26. Stereografische (schematische) Projektie van het Rontgenogram van Zinkvitriool. Plaatje parallel aan (0 1 0). Abnormaal Beeld, verkregen met eene volkomen heldere splijtingslamel, nauwkeurig loodrecht op de te bissectrix georienteerd.

fout der opstelling wel nauwelijks de oorzaak der anomaliën te zoeken is. Ware dit zoo, of waren afwijkingen van de juiste orienteering bij het vervaardigen der kristalsneden, de oorzaak van het verschijnsel, dan zou het verder ook niet zijn in te zien, wáárom *nimmer* eene vervorming van het normale beeld naar eene andere richting, dan juist naar ééne der beide hoofdrichtingen van het plaatje wordt waargenomen. Het feit, dat juist de symmetrie-vlakken van het rhombische kristal daarbij eene overwegende rol spelen, wijst er reeds genoegzaam op, dat *geene toevallige* oorzaken in het spel zijn, maar zùlke, die met den eigen, innerlijken bouw van het kristal in het allernauwste verband staan.

Eene verdere illustratie dezer zaak biedt ons ook het geval van het rhombische *zinksulfaat*. Hier werd een glashelder plaatje gebezigd, dat door *splijting* van het kristal volgens de richting van *volkomene* splijtbaarheid {010} was vervaardigd, en waarbij door het optische onderzoek (de *b*-as is tevens eerste bissectrix!), — de volkomen juiste oriënteering streng gekontroleerd kon worden. Toch is juist het hiermee overeenkomende buigingsbeeld steeds *abnormaal*, en alleen symmetrisch volgens {001}, — d.w.z. volgens de richting van het optische assenvlak. Zie Plaat V, fig. 17 en Plaat VII, fig. 26.

De boven vermelde waarnemingen voeren wel zonder eenigen twijfel tot de overtuiging, dat *de oorzaak van het verschijnsel in de overigens uiterlijk onberispelijke kristalplaatjes zelve gelegen moet zijn.* Inderdaad leerden verdere proefnemingen, dat het ook bij àndere rhombische kristallen, dan alleen bij den *hambergiet*, — mogelijk is, om eventueel met dezen zelfden toestel *volkomen normale* beelden te verkrijgen. Wij geven in eene volgende verhandeling de foto's en projektie's van de beelden, welke wij met behulp van volgens de drie pinakoieden geslepen plaatjes van tal van tweeassige mineralen en kunstprodukten verkregen. Zij vertoonen naast enkele nieuwe gevallen van abnormale buigingsbeelden, ook vele, die inderdaad geheel „normaal" te noemen zijn, zoodat ook dáármede de principieele juistheid der vooropgestelde theorie is bewezen. Opgemerkt kan hier nog worden, dat de Heer Rinne te *Leipzig*, — welke, volgens zijne mededeeling reeds vroeger vermoedde, dat bepaalde sekundaire oorzaken het door ons opgemerkte verschijnsel teweegbrengen, — aan één onzer berichtte, dat hij bij den *anhydriet* eveneens normale èn abnormale diffraktie-beelden verkregen heeft, en bij *kiezelzinkerts* parallel {010} slechts abnormale. Over onze bevinding met deze mineralen, zie men de volgende verhandeling.

§ 7. Op grond van alle deze ervaringen, moeten wij dus wel tot het

besluit komen, dat *de thans aanwaarde theorie der buigings-verschijnselen, in beginsel het algemeene gedrag der kristallen tegenover* Röntgen-*straling inderdaad vermag te beschrijven, en dat de eigenaardige gedeeltelijke symmetrie der* Röntgen-*beelden, zooals die in vele gevallen, en voornamelijk bij rhombische kristallen tot dusverre werd waargenomen, op bepaalde sekundaire oorzaken berust, welke hun oorsprong vinden in eene soort van thans nog op geen andere wijze aantoonbare storingen in den molekulairen opbouw der kristallen.*

De vraag rijst terstond, wèlke die oorzaken zijn? Over fouten in de oriënteering der kristalsneden, — (die natuurlijk bijna steeds in meerdere of mindere mate voorkomen), — behoeft hier niet verder uitgeweid te worden: bij langere oefening leert men de daaruit voortspruitende, geringere en zéér typische vervormingen van het beeld nauwkeurig waardeeren, en tenslotte leest men over *die* afwijkingen in de beelden heen, als over de drukfouten in een gewonen tekst. Maar de hier gevonden anomaliën zijn *van eene gansch andere orde*; zij moeten in eene verbreking van de stratografische ligging der molekuullagen gelegen zijn, waardoor deelen der evenwijdige lagen plaatselijk om eene der hoofdrichtingen over een grooteren of kleineren hoek gedraaid worden, — op soortgelijke wijze als de verzinkingen en hellingen in de geologische lagen op aarde opgemerkt worden. In elk geval, moeten deze storingen van *molekulaire dimensies* zijn; zij zijn derhalve op dit oogenblik met geene andere hulpmiddelen waar te nemen, behalve dan met behulp der Röntgenstraling, omdat het molekulairgestoorde kristalmedium tegenover alle die fysische werkingen, behalve tegenover de uiterst kleine golflengten van de Röntgenstralen, zich als een kontinuüm gedraagt.

Zijn er bij rhombische kristallen richtingen van meer of mindere „volkomen" splijtbaarheid, welke parallel gaan aan de kristallografische hoofdsneden, dan zullen zulke optredende, „inwendige vicinaalvlakken" der molekuullagen, als het ware om die hoofdsplijtingsrichtingen gedraaid kunnen zijn, — hier om de eene, en ginds weer om de andere hoofdrichting. Al naarmate van de plaats, waar het kristal doorstraald wordt, zal dus dan de symmetrie van het buigingsbeeld eene zoodanige zijn, dat òf het eene, óf het andere symmetrievlak van het kristal behouden schijnt. Opmerkelijk is het, dat echter juist bij het *natriumammoniumtartraat*, waar deze eigenaardigheid door ons is waargenomen, *geene* richtingen van eene uitgesproken splijtbaarheid voorkomen; de symmetrie-richtingen der molekulaire struktuur spelen dus die eigenaardige rol óók, wanneer zij *niet* tevens richtingen van uitgesproken splijtbaarheid zijn.

§ 8. Wij ontveinzen ons niet, dat de hier gegeven voorstelling

der zaak wel bezwaren met zich brengt, vooral als men aanneemt, dat *alle* moleknullagen, over de geheele dikte van het plaatje, hun aandeel bijbrengen aan de intensiteit van den licht-indruk op de fotografische plaat, terwijl dan toch slechts voor een deel dier evenwijdige lagen het optreden van „inwendige vicinaalvlakken" kan ondersteld worden, aangezien deze zich anders wel degelijk op eene of andere wijze aan het oppervlak van het plaatje in den vorm van onregelmatigheden zouden moeten verraden. In dit opzicht verdient het opmerking, dat in enkele gevallen inderdaad zulke verschijnselen óók optreden bij kristalplaatjes, welke parallel aan sommige „gestreepte" vlakken van het kristal gesneden zijn.

Bovendien rijst de vraag: waarom neemt men het abnormale gedrag dan betrekkelijk *zoo vaak* bij *twee*-assige, maar *zoo goed als nooit* bij één-assige kristallen waar?

Tenslotte kan nog het volgende opgemerkt worden. Wanneer een *pseudo-symmetrisch* (mimetisch) kristal uit lager-symmetrische lamellen is opgebouwd, dan is het à priori *niet* in te zien, waarom het komplex, in de richting der (nieuwe optische as doorstraald, in de symmetrie van zijn RÖNTGEN-beeld die polysynthetische struktuur zou verraden. Inderdaad blijkt dit hier bewaarheid te worden door onze ervaringen bij den ongetwijfeld mimetischen *pennien*. Maar wanneer die lamellenbouw in eenig geval aanleiding kan geven tot het optreden van zulke „inwendige vicinaal-vlakken", waarbij de molekuullagen ietwat gedraaid worden om de twee, drie, vier of zes vergroeïngsrichtingen, dan kan de mogelijkheid voorzien worden, dat die onregelmatigheden in één dier gelijkwaardige richtingen *toevalligerwijze* boven die in de andere op den voorgrond treden: *die richting zal dan in het buigingsbeeld als één enkel symmetrie-vlak daarvan tot uitdrukking komen*, en aldus inderdaad den lamellairen bouw van het komplex indirekt bewijzen. Dát was het geval bij den *apophylliet*[1]), bij den *benitoïet*[2]), bij het *racemische triaethyleendiamine-kobalti-bromide*[3]) en, zooals wij voor korten tijd vonden, ook bij het *benzil*, loodrecht op de optische as van het pseudo-uniaxiale komplex gesneden. Door stelselmatige proefneming hopen wij in elk geval in deze vraagstukken nog meerdere klaarheid te kunnen brengen, en meer in het bijzonder den waren aard van deze, met de normale molekuulstruktuur blijkbaar streng wettelijk gekoördineerde innerlijke storingen, tenslotte te kunnen bepalen.

Groningen, *Natuurkundige en Anorganisch-Chemische*
Augustus 1915. *Laboratoria der Rijks-Universiteit.*

[1]) Deze Verslagen, **23**. 1217, 1218. (1915); Plaat IV, fig. 14.
[2]) Ibidem, **23**, 1293. 1915).
[3]) Ibidem, **23**. 439. (1915).

Kristallografie. — De Heer HAGA, biedt, mede namens den Heer JAEGER, eene mededeeling aan: „*Over de Symmetrie der* RÖNTGEN*beelden van Rhombische Kristallen.*" **I.**

§ 1. Met het doel, om de gevolgtrekkingen uit de thans aanvaarde theorie van de buiging der RÖNTGENstralen in kristallen, voor zooverre het de symmetrie der buigingsbeelden betreft, nog verder aan de ervaring te toetsen, zijn door ons ook een aantal proefnemingen verricht met optisch-tweeassige kristallen. In het volgende worden de resultaten medegedeeld van de desbetreffende onderzoekingen aan *rhombische* kristallen, en wel aan vertegenwoordigers uit elk der drie mogelijke symmetrie-klassen van het rhombische stelsel. Gelijk reeds vroeger medegedeeld is[1]), moeten de RÖNTGENbeelden van plaatjes uit rhombische kristallen met *bisphenoïdische,* met *pyramidale* en met *bipyramidale* symmetrie, toch steeds eene symmetrie openbaren, zooals die aan de overeenkomstige doorsneden van kristallen der rhombisch-bipyramidale klasse eigen zoude zijn. Daaruit volgt dus, dat de RÖNTGENogrammen van kristalplaatjes welke evenwijdig aan de pinakoïden {100}, {010} en {001} zijn, bij kristallen van elk der drie mogelijke klassen van het rhombische stelsel, *steeds naar twee onderling loodrechte vlakken symmetrisch* zullen moeten blijken, wanneer zij in de richting van de normaal op het plaatje doorstraald worden.

§ 2. De wijze waarop de ligging der vlekken in het buigingsbeeld, of beter: in de stereografische projektie daarvan, samenhangt met de parameterverhouding $a : b : c$ bij zulke rhombische kristallen, kan meer in het bijzonder op de volgende wijze worden nagegaan.

In Fig. 1 zij P het vlak der lichtgevoelige laag, en KC de afstand van het kristal tot die laag. Deze afstand ($= A$), was bij onze proefnemingen steeds 50 mM.[2]); de middellijn van den bol, met behulp waarvan de stereografische projektie op het vlak van P zal geschieden, is dus steeds 100 mM. Het oogpunt der projektie is 0; de vlakken $XCY (= P)$, XCZ, en YCZ zijn ondersteld parallel te zijn aan de drie symmetrie-vlakken der rhombisch-bipyramidale kristallen. De parameterverhouding in de richtingen CX, CY en CZ zij $a : b : c$, waarin a en c, dus de uit de metingen volgende getalwaarden zijn, en b willekeurig $= 1$ gesteld wordt.

Wanneer Kz eene „mogelijke" zône-as voorstelt, dan moet $\frac{Cz}{CK} = n \cdot \frac{1}{c}$

[1]) Deze Verslagen, **23**, 1204. (1915).

[2]) Zie echter hieromtrent het in § 4 gezegde.

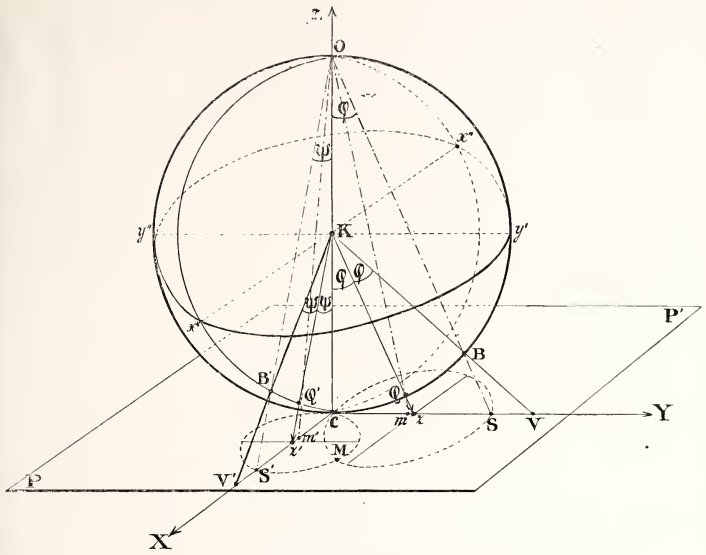


Fig. 1.

zijn, waarin $\frac{1}{c}$ de verhouding der parameters in de richtingen CY en CZ is, en n eenig geheel getal. Als ook Kz' zulk eene mogelijke zône-as voorstelt, dan is dus evenzoo: $\frac{Cz'}{CK} = m \cdot \frac{a}{c}$, waarin ook m weer een geheel getal is. De geprojekteerde vlekken S en S' welke aan de netvlakken $\{101\}$ en $\{011\}$ van het kristal beantwoorden, liggen dus in de assenrichtingen CX en CY van de stereografische projektie op de afstanden: $2A\frac{a}{c}$, resp. $\frac{2A}{c}$; of in ons geval op $\frac{100a}{c}$ mM., resp. $\frac{100}{c}$ mM. vanaf de centrale vlek C. Voor de vlekken, welke aan de netvlakken $\{ho1\}$ en $\{ok1\}$ beantwoorden, worden die afstanden, gerekend vanaf C, resp. $\frac{1}{h} \cdot \frac{100a}{c}$ en $\frac{1}{k} \cdot \frac{100}{c}$ mM. Het snijpunt M van de zône-cirkels, welke aan Kz, resp. Kz' als zône-assen $[ho1]$ en $[ok1]$ beantwoorden, stelt de stereografische projektie voor van eene vlek, welke beantwoordt aan een netvlak der

struktuur met het symbool $\{hk1\}$, enz.; op deze wijze is het mogelijk, om door het bestaande zône-verband tusschen de verschillende netvlakken van de molekuulstruktuur, de indices der vlekken in de stereografische projektie op P te bepalen, en aldus na te gaan, aan wèlke netvlakken de meest intensieve indrukken op de fotografische plaat beantwoorden; of m.a.w. het, met de netdichtheid dier molekuulvlakken samenhangend, spektraal-oplossend vermogen der verschillende netvlakken te leeren beoordeelen.

Als voorbeeld werd hier gekozen het geval, waarin de doorstraling loodrecht op een plaatje parallel aan {001} geschiedde. Op dezelfde wijze vindt men nu, dat in de stereografische projekties:

Op {100} in de richting der C-as, de vlek voor {101} gelegen is op een afstand van: $\frac{100\ c}{a}$ m.M.

Op {100} in de richting der B-as, de vlek voor {110} gelegen is op een afstand van: $\frac{100}{a}$ m.M.

Op {010} in de richting der C-as, de vlek voor {011} gelegen is op een afstand van: $100\,c$ m.M.

Op {010} in de richting der A-as, de vlek voor {110} gelegen is op een afstand van: $100\,a$ m.M,

alles gerekend vanaf het centrum C van het beeld.[1])

§ 3. Men kan, na aldus de symbolen der netvlakken bepaald te hebben, vervolgens eene stereografische projektie dier netvlakken konstrueeren, en dan met behulp dezer projektiefiguur de gewone berekeningen verrichten, zooals dat in de kristalkunde gebruikelijk is. Het is echter ook mogelijk, om uit het stereografische puntenbeeld van het Röntgenogram, de stereografische projektie van de aan de vlekken beantwoordende netvlakken *direkt* te konstrueeren; eene methode daarvoor is de volgende: (zie fig. 2 p. 463).

De rechterhelft der Fig. 2 heeft betrekking op de oorspronkelijke stereografische projektie van het Röntgenogram van *Chloorkalium*, verkregen door Bragg bij loodrechte doorstraling van een kristalplaatje, dat evenwijdig aan een kubusvlak geslepen was; de linkerhelft dier fig. 2 stelt de stereografische projektie voor van de net-

[1]) Het verband van de ligging der vlekken op de fotografische plaat, en die der overeenkomstige punten in de stereografische projektie op P, is uit fig. 1 eveneens gemakkelijk af te lezen. Immers $CS = 2A.tg\,\varphi$ en $CV = A.tg\,2\varphi$ wanneer V de oorspronkelijke vlek, en S hare stereografische projektie op P is. Wordt dus $CV\,(=a)$ op de foto gemeten, dan is $tg\ 2\ = 0{,}02\,a$; daaruit berekent men φ en $tg\,\varphi$, en dus $CS = 100\,tg\,\varphi$ m.M.

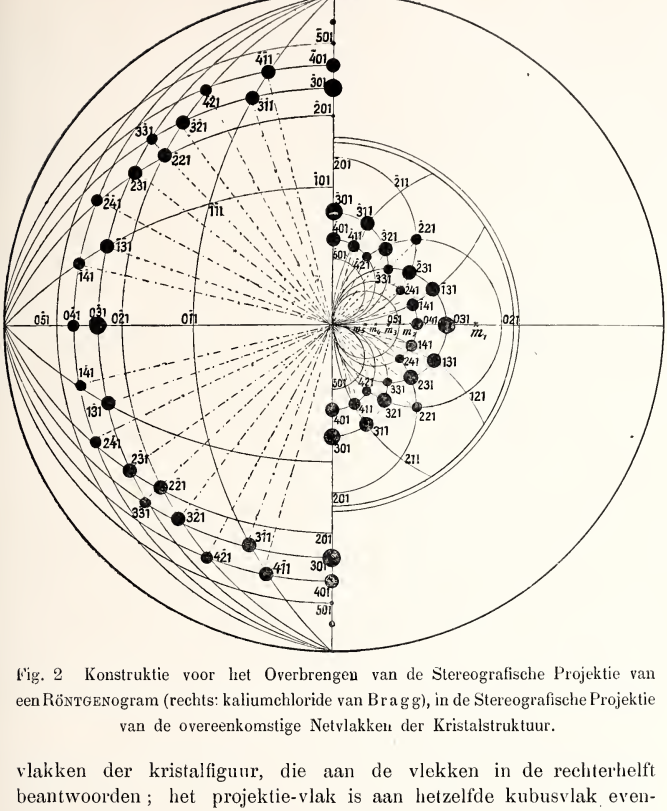


Fig. 2 Konstruktie voor het Overbrengen van de Stereografische Projektie van een RÖNTGENogram (rechts: kaliumchloride van Bragg), in de Stereografische Projektie van de overeenkomstige Netvlakken der Kristalstruktuur.

vlakken der kristalfiguur, die aan de vlekken in de rechterhelft beantwoorden; het projektie-vlak is aan hetzelfde kubusvlak evenwijdig. Keeren wij thans een oogenblik terug tot onze figuur 1, dan is daarin z het middelpunt van eenigen zône-cirkel CMS, en dus tevens het snijpunt van de zône-as KQ met het vlak der fotografische plaat P, hetwelk in fig. 2 als het vlak van projektie der stereografische figuur gekozen is.

Wanneer nu verder m de stereografische projektie is van het punt Q en men daarbij den bijbehoorenden poolcirkel konstrueert, dan bevat deze alle projektie-punten van diè tautozonale netvlakken, voor welke KQ de zône-as is. Daar het azimuth van de vlekken in het vlak P en dat der bedoelde netvlakkenpolen daarin, steeds hetzelfde

is, zoo vindt men vervolgens de plaats van elken netvlakkenpool op den zooeven gekonstrueerden poolcirkel, door de oorspronkelijke vlek in de rechterhelft van figuur 2 met het middelpunt C (centrale vlek) te verbinden, en deze lijn door te trekken, tot zij den bedoelden poolcirkel snijdt.

Dit snijpunt is dan de stereografische projektie van het met de oorspronkelijke vlek overeenkomende netvlak der molekuulstruktuur. De punten m zijn gemakkelijk te vinden uit de ligging der middelpunten z, door eene hulpkonstruktie, die uit te voeren is onder gebruik maken van een cirkel met den straal $A = 50$ mM.; de verkortingen van de resp. afstanden tot C, welke dus door mz kunnen worden voorgesteld, zijn trouwens voor vlekken nabij het middelpunt C zóó gering, dat men daar zonder merkbare fout in plaats van m, het punt z zelve kan bezigen; op grooteren afstand van C is dat natuurlijk niet meer geoorloofd. Het aldus gekonstrueerde stelsel van poolcirkels en netvlakkenpolen levert dan een direkt overzicht van het zône-verband en van de indices der netvlakken, terwijl ook het berekenen van de hoeken tusschen de polen dier netvlakken en het uitvoeren van grafische konstruktie's enz., op de in de kristalkunde gebruikelijke wijze kan geschieden. Het is wenschelijk, om den straal van den grondcirkel der projektie gelijk aan $2A$, (100 mM.) te nemen; de verschillende konstruktie's kunnen dan, bij den hier gekozen afstand $CK = 50$ mM., tevens met behulp van het Wulff'sche net van 20 cM. middellijn worden uitgevoerd. De indices der oorspronkelijke vlekken in de projektie en die der gekonstrueerde netvlakkenpolen, zijn dezelfde.

Men kan tenslotte de verschillende intensiteit der vlekken van de oorspronkelijke projektie-figuur, in die der daarmee overeenkomende netvlakken tot uitdrukking brengen, en vervolgens het verband tusschen het netvlakkensymbool en het spektraaloplossend vermogen van het netvlak, op de door Bragg het eerst aangegeven wijze, aan eene nadere beschouwing onderwerpen.

§ 4. Als eene toepassing der in het voorgaande gegeven afleidingen willen wij hier de Röntgenogrammen van den *anhydriet* meer in het bijzonder beschouwen.

De parameter-verhouding van dit mineraal is $a : b : c = 0.8932 : 1 : 1.0008$; waaruit volgt, dat voor een afstand van 100 mM. tusschen het projektie-vlak P en het oogpunt O der projektie, de geprojekteerde vlekken voor de doma's en 't prisma $\{101\}$, $\{011\}$ en $\{110\}$, komen te liggen op de volgende afstanden:

Voor een plaatje parallel aan {100}:
in de richting der *C*-as op 112.04 mM. v. h. middelpunt *C* der fig.
„ „ „ „ *B*-as „ 111.95 mM. „ „ „ „ „ „
Voor een plaatje parallel aan {010}:
in de richting der *C*-as op 100.08 mM. v. h. middelpunt *C* der fig.
„ „ „ „ *A*-as „ 89.32 mM „ „ „ „ „ „
En voor een plaatje parallel aan {001}:
in de richting der *A*-as op 89.25 mM. v. h. middelpunt *C* der fig.
„ „ „ „ *B*-as „ 99.92 mM. „ „ „ „ „ „

Berekent men nu uit de *gemeten* afstanden der vlekken op het fotografische negatief van den *anhydriet*, met $A = 50$ mM. eerst $tg 2\varphi$, daaruit φ, en vervolgens $100\ tg\varphi$, dan blijkt het, dat alle deze afstanden *iets kleiner* zijn, dan de overeenkomstige evenredige onderdeelen der zooeven genoemde fundamenteele afstanden in de richtingen der resp. assen; en wel, dat alle die afstanden *in ongeveer dezelfde verhouding* te klein zijn.

In het geval van de plaat parallel aan {100} b.v. vonden wij voor enkele vlekken:

in de richting der *C*-as: 31.2 mM.; 24.1 mM. en 19.9 mM. als afstanden; en

in de richting der *B*-as: 27.4 mM.; en 21.8 mM.

Daarentegen worden voor deze punten de volgende waarden *berekend*:

in de richting der *C*-as: 32 mM.; 24.8 mM.; en 22.4 mM.

in de richting der *B*-as: 28 mM.; en 22.4 mM.

Het blijkt nu, dat metingen en berekening met elkaar in veel betere overeenstemming zijn, als men *A* tijdens de opname *kleiner* onderstelt, en wel cirka 48,3 mM. Daar nu de *dikte* van het plaatje in casu juist 1,64 mM. is, zoo blijkt daaruit dus, dat niet de afstand van het *voor*vlak van 't kristalplaatje tot aan de fotografische plaat, welke steeds 50 mM is, in rekening moet gebracht worden ter berekening der hoeken φ, maar in dit geval de afstand van de fotografische plaat tot aan het *achter*vlak van 't kristalplaatje.

In andere dergelijke gevallen nu vonden wij telkens, dat de onderstelling $A = 50$ mM. bij de opname altijd tot te kleine waarden voor de projektie-afstanden der vlekken voert, — als bij het projekteeren n.l. *OP steeds* $= 100$ mM. wordt genomen; en dat voorts meestal eene genoegzame overeenstemming van berekening en meting wordt verkregen, als men *A* bij de fotografische opname $(50 - \frac{1}{2}\ d)$ mM. onderstelt, wanneer daarin d de dikte van het kristalplaatje is. (Zie fig. 3—5, voor *anhydriet*).

Deze invloed van de dikte van het plaatje blijkt nòg duidelijker

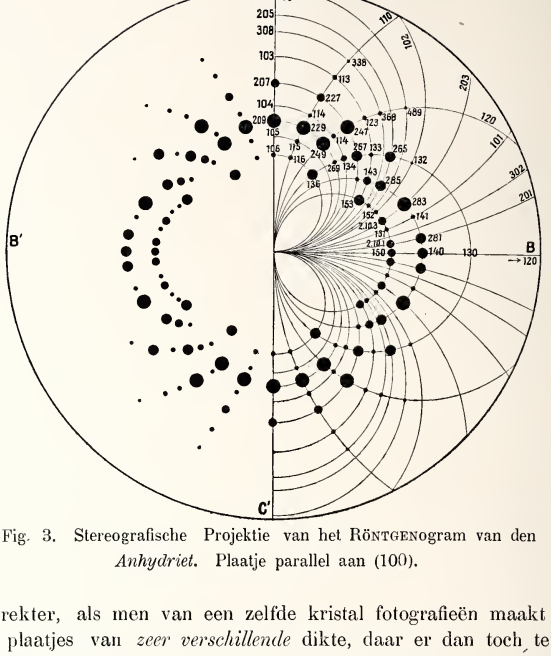


Fig. 3. Stereografische Projektie van het RÖNTGENogram van den *Anhydriet*. Plaatje parallel aan (100).

en direkter, als men van een zelfde kristal fotografieën maakt met twee plaatjes van *zeer verschillende* dikte, daar er dan toch tevens verschillen zijn in den afstand der vlekken tot aan het middelpunt *C*. Zooiets werd door ons opgemerkt bij het uitmeten van twee overeenkomstige foto's van den *arragoniet*, welke verkregen waren met behulp van kristalplaatjes van verschillende dikte.

Het blijkt dus zonder twijfel noodig te zijn, om de dikte der kristalplaatjes bij de berekening der hoeken φ in aanmerking te nemen, en den afstand $A = 50$ mM., bij gebruik van eenigszins dikkere plaatjes met de halve dikte te verminderen.[1]) De in het volgende op Plaat IV weergegeven projektie-figuren hebben alle betrekking op zulke stereografische projekties, bij welke de afstand van oogpunt tot projectie-vlak $= 75$ mM. is; de middellijn der figuren is óók $= 75$ mM. genomen.

---

[1]) Een en ander staat in verband met het absorbeerend vermogen der gekristalliseerde stof voor RÖNTGENstralen. Naarmate die absorptie *sterker* is, moet de afstand van 50 mM. met een *kleiner* deel van d verminderd worden.

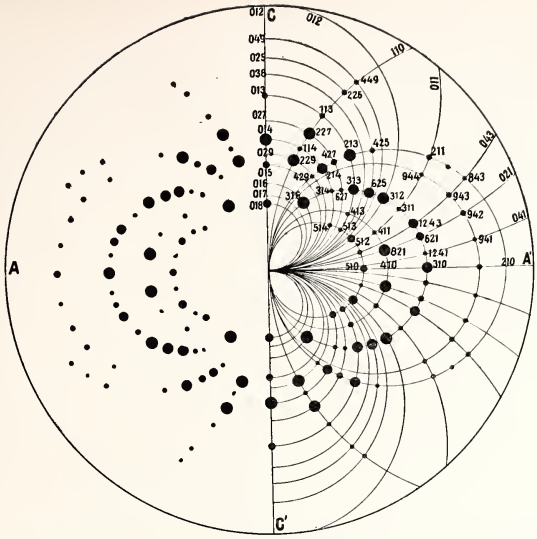


Fig. 4. Stereografische Projektie van het RÖNTGENogram van den *Anhydriet*. Plaatje parallel aan (010).

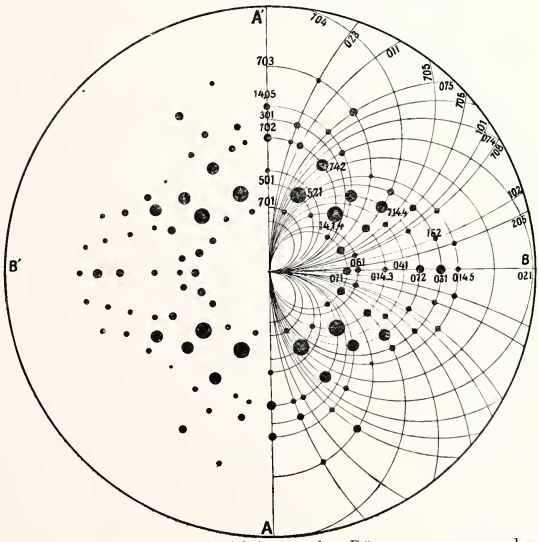


Fig. 5. Stereografische Projektie van het RÖNTGENogram van den *Anhydriet*. Plaatje parallel aan (001).

Op de boven aangegeven wijze zijn in de meeste der figuren op Plaat IV ook de symbolen {*hko*}, {*okl*} en {*hol*} der projektie-cirkels (zônes) bepaald, wier middelpunten in de assenrichtingen vallen ; de symbolen der voornaamste vlekken in de figuur zijn dan met behulp dezer indices op de vroeger aangegeven wijze direkt af te lezen.

In verband met de thans onderzochte kristallen, mogen op eene dergelijke wijze als voor den *anhydriet*, ook de overeenkomstige afstanden in de verschillende assenrichtingen voor de andere rhombische kristallen worden vermeld : [1])

		Struviet	Topaas	Anhydriet	Arragoniet	Hambergiet	Zinksulfaat	Asparagine	Natrium ammonium-tartraat	Kiezelzinkerts	Cordiëriet
Op {100}:	*C*-as $\frac{100c}{a}$	160.9	180.5	112.0	115.8	91.0	57.4	175.8	51.0	61.0	95.2
	B-as $\frac{100}{a}$	176.5	189.2	111.9	160.7	125.2	102.0	211.1	121.4	127.6	170.3
Op {010}:	*C*-as 100*c*	91.2	95.4	100.1	72.1	72.7	56.3	83.3	42.0	47.8	55.8
	A as 100*a*	56.7	52.8	89.3	62.2	79.9	98.0	47.4	82.3	78.3	58.7
Op {001}:	*A*-as $\frac{100a}{c}$	62.1	55.4	89.2	86.4	109.9	174.1	56.9	196.0	163.9	105.1
	B-as $\frac{100}{c}$	109.6	104.8	99.9	138.8	137.6	177.6	120.1	238.1	209.3	179.1

§ 5. In vroegere publikatie's werden reeds enkele rhombische kristallen onderzocht, waarover wij hier, in verband met het in het vorige gezegde, nog een en ander zullen mededeelen. In het volgende worden echter hoofdzakelijk de resultaten vermeld, waartoe onze onderzoekingen met de volgende rhombische kristallen thans reeds geleid hebben: *Anhydriet*; *Arragoniet*; *Zinksulfaat*; *Topaas*; *Struviet*; *l-Asparagine*; en *Kiezelzinkerts*. Eene volgende mededeeling zal nog de studie van enkele andere rhombische kristallen omvatten, waarbij dan tevens gelegenheid zal zijn op nog enkele vraagstukken, welke met de keuze dier kristallen verband houden, de aandacht te vestigen.

Beginnen wij eerst met de kristallen der *rhombisch-bipyramidale* klasse [2]).

[1]) N.B. Deze getallen gelden voor een projektie-afstand van 10 cM., waarbij in onze figuren, de middellijn ook 10 cM. bedraagt. Voor de figuren van Plaat IV echter, welke *op driekwart verkleind* zijn, moeten alle deze getallen der tabel ook met $^3/_4$ vermenigvuldigd worden.

[2]) De opstelling der hier beschreven kristallen was eene zoodanige, dat hunne assenverhoudingen werden: *anhydriet*: $a : b : c = 0.8932 : 1 : 1.0008$; *arragoniet*:

a. Anhydriet ($CaSO_4$). Het gebezigde *anhydriet*-kristal was afkomstig van Stassfurt. Het was glashelder en oogenschijnlijk homogeen. Evenwijdig aan de drie hoofdsplijtingsrichtingen {100}, {010} en {001} werden daaruit drie wat dikkere plaatjes vervaardigd, welke resp. 1.64 mM., 1,72 mM. en 2,09 mM. dikte hadden. In dit en alle volgende gevallen werd weder met het versterkingsscherm „Eresco" gewerkt, terwijl de expositie-duur gewoonlijk 2,5 uur bedroeg. In het geval van den *anhydriet* werd meer in het bijzonder eene Coolidge-buis gebruikt, met *wolframium*-antikathode en afzonderlijke verhittingsspiraal.

De drie foto's zijn in fig. 1—3 op plaat I afgebeeld, terwijl hunne stereografische projektie's reeds in fig. 3, 4 en 5 in den tekst voorkomen.

Het blijkt, dat alle drie de beelden volkomen normaal zijn, en dat elk hunner symmetrisch is naar twee onderling loodrechte vlakken; de normaal op de plaat (doorstralingsrichting) is dus tevens eene twee-tallige as in het Röntgenogram.

b. Arragoniet ($CaCO_3$). Onze waterheldere arragoniet-kristallen waren afkomstig van Horschenz in *Bohemen*. Het plaatje parallel aan {100} was 0,96 mM. dik, dat evenwijdig aan {010} 1,06 mM., en dat parallel aan {001} 1,10 mM. De foto's zijn in fig. 4 op Plaat I, en in fig. 5 en 6 op Plaat II weergegeven; hunne stereografische projektie's in de fig. 1—3 op Plaat IV. Ook hier blijken de beelden, geheel zooals op grond der theorie verwacht kan worden, naar twee onderling loodrechte vlakken symmetrisch te zijn. In het beeld parallel aan {001} is tevens de bekende *pseudo-ditrigonale symmetrie* van het mineraal zéér duidelijk te erkennen.

c. Topaas. ($Al_2(F,OH)_2SiO_4$). Het door ons gebruikte *topaas*-kristal was zeer homogeen, glashelder, en bezat eene lichtgele tint; het was afkomstig uit *Saksen*.

De dikte der drie plaatjes was 1,20 tot 1,27 mM., de expositie-tijd cirka $2^1/_2$ uur. Het plaatje parallel aan {010} was iets scheef; de foto ervan is hier daarom niet gereproduceerd, doch wèl die der beide andere kristalsneden, in fig. 7 en 8 op Plaat II; hunne stereografische projektie's vindt men in de fig. 4—6 op Plaat IV weergegeven.

Het blijkt, dat alle drie de beelden óók hier naar twee onderling

---

$a:b:c = 0.6224:1:0.7206$; *zinksulfaat*: $a:b:c = 0.9804:1:0.5631$; *topaas*: $a:b:c = 0.5285:1:0.9539$; *struviet*: $a:b:c = 0.5667:1:0.9121$; *kiezelzinkerts*: $a:b:c = 0.7835:1:0.4778$; *l-asparagine*: $a:b:c = 0.4737:1:0.8327$; *natrium-ammoniumtartraat*: $a:b:c = 0.8233:1:0.4200$; *hambergiet*: $a:b:c = 0.7988:1:0.7268$.

loodrechte vlakken symmetrisch zijn, juist zoo, als op grond der theoretische afleiding verwacht werd.

Tot deze klasse behooren voorts nog de kristallen van den *cordiëriet* en den *hambergiet* welke reeds vroeger [1]) werden onderzocht.

d. Bij den *Cordiëriet* waren de beelden voor plaatjes parallel aan {100} en {010} tot dusverre *steeds* abnormaal, ondanks kristallen van meerdere vindplaatsen werden gebezigd, en daaronder prachtige, glasheldere kristallen aanwezig waren. Alleen het beeld van een plaatje parallel aan {001} bleek de normale symmetrie te bezitten.

e. Over den *Hambergiet* en zijne normale en abnormale beelden is reeds in de vorige verhandeling een en ander meegedeeld; wij geven hier, in fig. 7—9 op Plaat IV nog eens de verbeterde stereografische projektie-figuren der normale RÖNTGENogrammen van dit mineraal, met de bijbehoorende indices der netvlakken.

§ 6. Van de *rhombisch-pyramidale* klasse, tot welke dus de *hemimorf*-ontwikkelde kristallen van dit stelsel behooren, hebben wij voor onze proeven den *struviet* (=*ammonium-magnesium-orthofosfaat* $(NH_4)MgPO_4 + 6H_2O$)) en het *kiezelzinkerts*: $Zn_2(OH)_2SiO_3$, gebezigd.

f. Uit een groot, bruingeel en weinig doorzichtig *struviet*-kristal van HOMBURG, werden drie plaatjes, parallel aan de drie pinakoïden geslepen, welke 1,20 tot 1,26 mM. dik waren; de expositie-tijd bedroeg $2^1/_2$ uur.

De drie zeer fraaie RÖNTGENogrammen zijn gereproduceerd in de fig. 9, 10 en 11 op Plaat III, en in stereografische projektie in fig. 10—12 op Plaat IV. Ook in deze figuren zijn blijkbaar twee onderling loodrechte symmetrie-vlakken aanwezig; ondanks de uitgesproken polariteit der *c*-as in deze kristallen, is ook hier het resultaat volkomen in overeenstemming met de theoretische verwachting.

g. Daarentegen werden bij de studie van de plaatjes, welke uit een zeer fraai kristal van *kiezelzinkerts* [2]) vervaardigd waren, voor de kristalsneden parallel aan {100} en {010} *steeds abnormale* beelden verkregen, van welke er een, parallel {010} in fig. 13 op Plaat IV gedeeltelijk in stereografische projektie is weergegeven; het beeld parallel {100} was te gebrekkig, om op eenige wijze te kunnen worden gereproduceerd, maar was geheel analoog aan dat, hetwelk parallel aan {010} verkregen werd. Beide beelden bevatten bovendien een zoo groot aantal zeer flauwe vlekjes, dat ook in de projektie-

[1]) Deze Verslagen, **23**. 1204. (1915).

[2]) Dit fraaie kristal hebben wij te danken aan kollega MOLENGRAAFF uit Delft, wien wij ook hier nog eens onze erkentelijkheid voor zijne hulpvaardigheid wenschen te betuigen.

figuur 13 op Plaat IV, slechts de allervoornaamste vlekken als punten konden worden weergegeven.

Het Röntgenogram van het *kiezelzinkerts* parallel aan {001} echter was zeer fraai en regelmatig (fig. 12 op Plaat III en fig. 14 op Plaat IV): het is weer, geheel overeenkomstig de theorie, naar twee onderling loodrechte vlakken symmetrisch.

Waarom het nu juist weer de beelden zijn parallel aan {100} en {010}, waarin het symmetrie-vlak, dat loodrecht op de *c*-as staat, onthreekt, — wat ook in de kristallen zelve het geval is!, — is niet wel in te zien.

§ 7. Tenslotte hebben wij onder de vertegenwoordigers van de *rhombisch-bisfenoïdische* klasse, voor ons onderzoek, behalve het reeds vroeger behandelde *d-natrium-ammoniumtartraat*, nog gebezigd: het *l-asparagine*: $(C_4H_8O_3N_2+H_2O)$; en het *zinksulfaat*: $ZnSO_4+7H_2O$, van welke verbindingen dus de twee eerstgenoemde in oplossing optisch-aktief zijn, terwijl het zinksulfaat in oplossing het polarisatievlak van het licht niet verandert.

h. Zinksulfaat. Uit een fraai kristal werden drie dikkere plaatjes geslepen: dat parallel {100} was 2.11 mM. dik; datgene, hetwelk parallel aan de richting van volkomene splijtbaarheid {010} uit het kristal door splijting was gewonnen, was 3.30 mM. dik; en het plaatje parallel aan {001} was 3.10 mM. dik. De beelden parallel aan {100} en {001} waren, zelfs bij een expositie-duur van $2^1/_2$ uur te flauw, om te kunnen worden gereproduceerd; daarentegen zijn zij in fig. 15 en 16 op Plaat IV in stereografische projektie weergegeven.

Deze beelden zijn naar twee onderling loodrechte vlakken symmetrisch. Daarentegen is het beeld, verkregen met een plaatje parallel aan {010} *steeds abnormaal*; de betreffende foto is reeds in de vorige verhandeling op Plaat V gereproduceerd, terwijl hier in fig. 17 op Plaat IV nog eens het projektiebeeld is weergegeven.

Dit feit is van groote beteekenis: immers men kan wel redelijkerwijze onderstellen, dat dáár, waar zulke kristalplaatjes vervaardigd waren door *splijting* langs vlakken van *zéér volkomene* splijtbaarheid, toch zeker wel alle kans op eene onvolkomene oriënteering der kristalsnede van te voren is uitgesloten.

Bij ons praeparaat was die zeer volkomene oriënteering bovendien nog scherp te kontroleeren, daar de *b*-as, die dus in dit geval de richting van doorstraling is, tevens als eerste bisectrix van het kristal fungeert; inderdaad bleek bij uitmeting van het interferentiebeeld, dit nauwkeurig gecentreerd te zijn, zoodat er *geen* afwijking tusschen de *b*-as en de normaal op het plaatje te bespeuren was.

Terwijl nu de oriënteering van het glasheldere en volkomen doorzichtige plaatje dus nauwelijks eenige minuten foutief kan zijn, was het beeld bij twee verschillende opnamen, *steeds* op de hier aangegeven wijze volstrekt abnormaal: blijkbaar is alleen het symmetrievlak, dat aan het optische assenvlak evenwijdig is, nog in het beeld overgebleven.

Dit geval bewijst wel zéér overtuigend, dat de in deze gevallen optredende anomaliën *niet* hunnen oorsprong kunnen hebben in eene gebrekkige oriënteering der kristalsneden. Zij moeten veroorzaakt worden door *innerlijke* struktuur-storingen, welke blijkbaar, zooals hier in 't geval van het *zinksulfaat*, zelfs niet eens door de gewone optische hulpmiddelen aantoonbaar zijn. Tevens blijkt uit dit geval nog in het bijzonder, dat de kans voor het optreden van zulke „inwendige vicinaalvlakken" in geenen deele wordt verminderd door de omstandigheid, dat de betreffende molekuullagen juist diè zijn, welke als vlakken van volkomene splijtbaarheid (loodrecht dus op de richting van *minimale* kohesie) in het kristal fungeeren[1]).

i. De Röntgenogrammen van het *d-natrium-ammonium-tartraat*, zoowel de normale als de abnormale, en de bijzonderheden, welke hierbij kunnen optreden, zijn reeds in de vorige verhandeling door ons uitvoerig besproken. Hier kan dus naar de bedoelde figuren worden verwezen, en enkel nog in herinnering gebracht worden, dat de beelden parallel aan alle drie de pinakoïden, in het normale geval symmetrisch blijken te zijn naar twee onderling loodrechte vlakken.

k. Uit groote, waterheldere kristallen van het linksche *asparagine* werden plaatjes parallel aan {100}, {010} en {001} gesneden. Het plaatje parallel aan {100} was 1,21 mM. dik; dat parallel aan {010}, 1,06 mM. en dat evenwijdig aan {001} was 1.22 mM. dik. De verkregen Röntgenbeelden waren alle te flauw, om behoorlijk te kunnen worden gereproduceerd. Daarentegen zijn in fig. 18 en 19 op Plaat IV twee der stereografische projekties weergegeven. Ook deze beelden zijn blijkbaar symmetrisch volgens twee onderling loodrechte vlakken. Het derde Röntgenbeeld was zóó gestoord, dat het niet mogelijk bleek, daarbij over deze omstandigheid genoegzame zekerheid te verkrijgen.

§ 8. Uit deze onderzoekingen, welke nog door nieuwe zullen worden aangevuld, blijkt dus wel alreeds duidelijk, dat ook bij optisch-

[1]) Van belang is in dit verband eene onlangs door P. Ehrenfest in deze Verslagen 24 September (1915), gemaakte opmerking, over de mogelijkheid van splijting langs vlakken welke „vicinaal" tot zulke „volkomene splijtingsvlakken" zijn.

Fig. *1*.
Anhydriet. Plaatje parallel aan (100).

Fig. *2*.
Anhydriet. Plaatje parallel aan (010).

Fig *3*.
Anhydriet. Plaatje parallel aan (001).

Fig. *4*.
Arragoniet. Plaatje parallel aan (100).

HELIOTYPIE, VAN LEER AMSTERDAM

Fig. 5.
Arragoniet. Plaatje parallel aan (010).

Fig. 6
Arragoniet Plaatje parallel aan (001).

Fig. 7.
Topaas. Plaatje parallel aan (100).

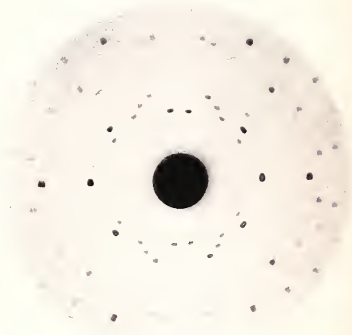


Fig 8.
Topaas. Plaatje parallel aan (001).

HELIOTYPIE VAN LEER AMSTERDAM

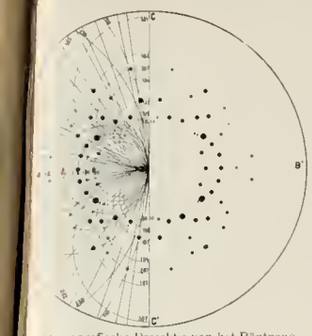
Fig. *9*.
Struviet. Plaatje parallel aan (100).

Fig. *10*.
Struviet. Plaatje parallel aan (010).

Fig. *11*.
Struviet. Plaatje parallel aan (001).

Fig. *12*.
Kiezelzinkerts. Plaatje parallel aan (001).

HELIOTYPIE, VAN LEER AMSTERDAM



Stereografische Projektie van het Röntgenogram van den Arragoniet. Plaatje parallel aan (100).

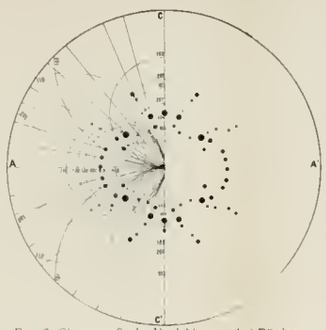


Fig. 2. Stereografische Projektie van het Röntgenogram van den Arragoniet. Plaatje parallel aan (010).

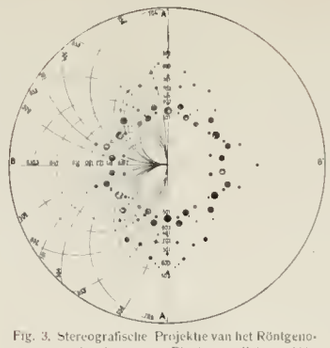


Fig. 3. Stereografische Projektie van het Röntgenogram van den Arragoniet. Plaatje parallel aan (001).

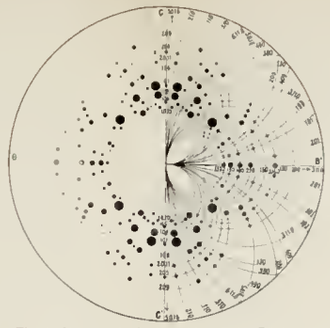


Fig. 4. Stereografische Projektie van het Röntgenogram van den Topaas. Plaatje parallel aan (100).

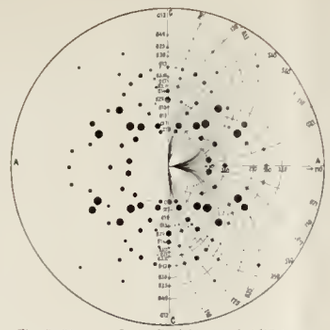


Fig. 5. Stereografische Projektie van het Röntgenogram van den Topaas. Plaatje parallel aan (010).

Stereografische Projektie van het Röntgenogram van den Topaas. Plaatje parallel aan (001).

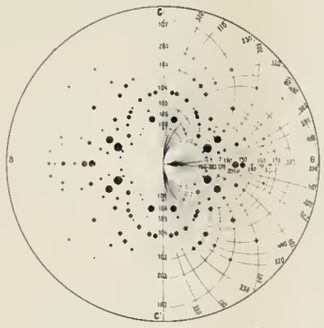


Fig. 7. Stereografische Projektie van het Röntgenogram van den Hambergiet. Plaatje parallel aan (100).

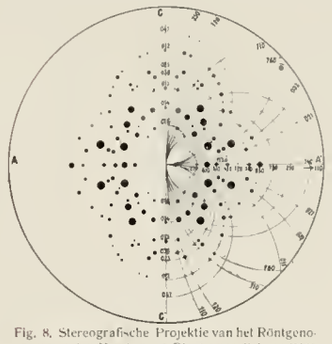


Fig. 8. Stereografische Projektie van het Röntgenogram van den Hambergiet. Plaatje parallel aan (010).

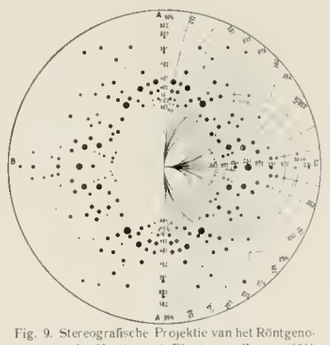


Fig. 9. Stereografische Projektie van het Röntgenogram van den Hambergiet. Plaatje parallel aan (001).

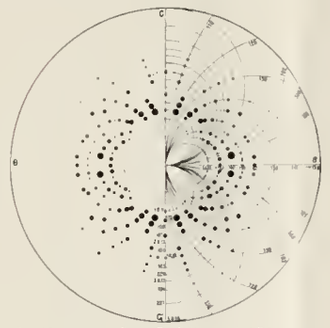


Fig. 10. Stereografische Projektie van het Röntgenogram van den Struviet. Plaatje parallel aan (100).

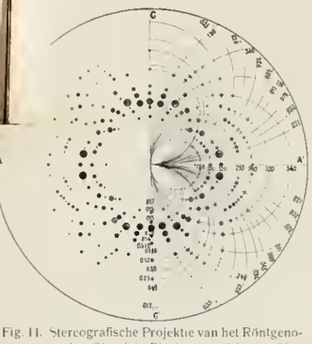


Fig. 11. Stereografische Projektie van het Röntgenogram van den Struviet. Plaatje parallel aan (010).

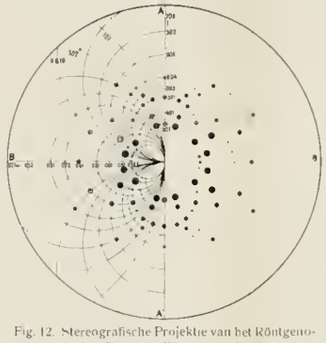


Fig. 12. Stereografische Projektie van het Röntgenogram van den Struviet. Plaatje parallel aan (001).

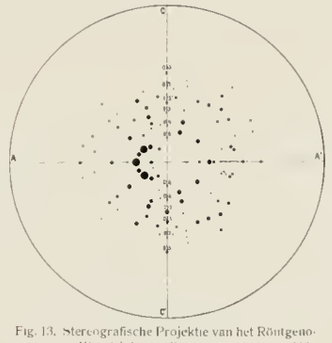


Fig. 13. Stereografische Projektie van het Röntgenogram van Kiezelzinkerts. Plaatje parallel aan (010) (Schematisch).

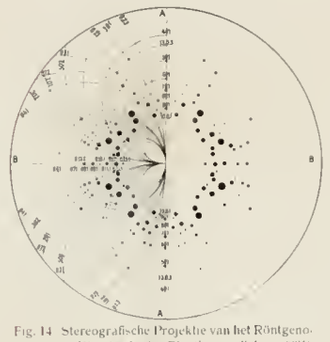


Fig. 14. Stereografische Projektie van het Röntgenogram van Kiezelzinkerts. Plaatje parallel aan (001).

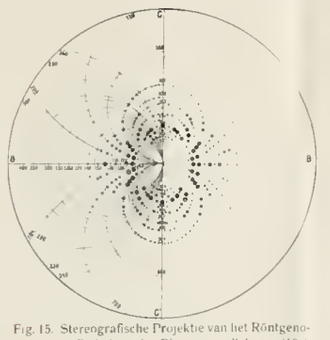


Fig. 15. Stereografische Projektie van het Röntgenogram van Zinkvitriool. Plaatje parallel aan (100).

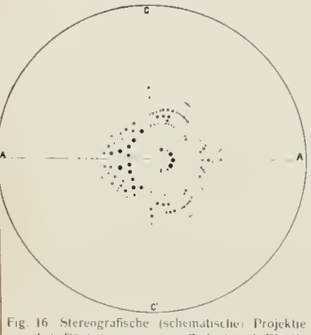


Fig. 16. Stereografische (schematische) Projektie van het Röntgenogram van Zinkvitriool. Plaatje parallel aan (010). Abnormaal Beeld, verkregen met eene volkomen heldere splijtingslamel, nauwkeurig loodrecht op de 1-ste bissectrix georiënteerd.

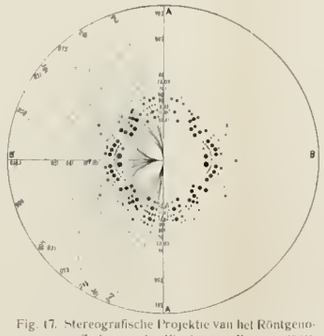


Fig. 17. Stereografische Projektie van het Röntgenogram van Zinkvitriool. Plaatje parallel aan (001).

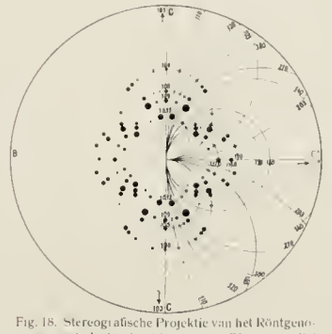


Fig. 18. Stereografische Projektie van het Röntgenogram van linksdraaiend Asparagine. Plaatje parallel aan (100).

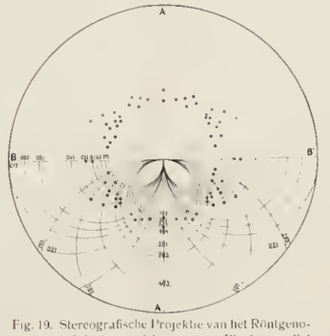


Fig. 19. Stereografische Projektie van het Röntgenogram van linksdraaiend Asparagine. Plaatje parallel aan (001). (Schematisch).

tweeassige kristallen in gewone gevallen de voorspellingen uit de theorie afgeleid, door de ervaring worden bevestigd. Het herhaaldelijk weder opgemerkte verdwijnen van een der beide symmetrie-vlakken in de RÖNTGENbeelden, moet dus ook in dèze gevallen als eene eigenaardige „anomalie" worden beschouwd, welke ongetwijfeld op molekulair-dimensionale, innerlijke storingen berust, wier ware natuur echter op dit oogenblik nog geenszins scherp bepaald kan heeten.

Laboratoria voor Natuurkunde en voor Anorganische en Fysische Chemie der Rijks-Universiteit.

Groningen, Augustus 1915.

Scheikunde. — De Heer JAEGER doet eene mededeeling, mede namens den Heer JUL. KAHN, getiteld: *„Onderzoekingen over de Temperatuurkoëfficienten der Vrije Molekulaire Oppervlakte-Energie van Vloeistoffen, tusschen —80° en 1650° C."* **XIII.** *De Oppervlakte-Energie van plaatsings-isomere Benzolderivaten.*

§ **1.** In verband met onze bedoeling, om den invloed van de chemische konstitutie der vloeistoffen op de grootte en op de temperatuur-afhankelijkheid der oppervlakte-energie te leeren kennen, werden ook metingen verricht aan stoffen der benzolreeks, welke tot elkaar in de verhouding van plaatsings-isomeren staan. Temeer scheen dit vraagstuk van belang, aangezien o.a. in de meermaals geciteerde verhandeling[1]) van FEUSTEL, enkele plaatsings isomere derivaten met dit doel werden onderzocht, en hij op grond zijner metingen tot het besluit kwam, dat de oppervlakte-spanning van zulke isomere stoffen niet merkbaar verschillend was. Deze konklusie, op slechts zoo weinig gegevens gegrond, scheen alreeds door enkele, in den loop dezer onderzoekingen opgedane ervaringen, weinig gewettigd te kunnen heeten: de μ-t-lijnen toch, door den eerste onzer bepaald voor den *dimethylester* van het *resocine* en van het *hydrochinon*[2]), en evenzoo die voor het *mesityleen* en het *pseudocumol*[3]), bleken toch duidelijk verschillend te zijn voor beide paren van isomeren. Derhalve scheen het van belang, om eene zoodanige vergelijking van de grootte der oppervlakte-spanning uit te strekken over een grooter aantal van zulke plaatsings-isomere verbindingen.

In het volgende worden daarom de metingen gepubliceerd, welke

[1]) FEUSTEL, Drude's Annalen **16**, 61. (1905).

[2]) F. M JAEGER, deze Verslagen, **23**, 357, (1914).

[3]) F. M. JAEGER, deze Verslagen, **23**, 408, 409, (1914).

verricht zijn aan 36 plaatsings-isomere stoffen, n.l. aan: *ortho-*, *meta-*, en *para-Dinitrobenzol*; *meta-*, en *para-Fluoornitrobenzol*; *ortho-*, *meta-*, en *para-Chloornitrobenzol; meta-*[1]), en *para-Dichloorbenzol*; 1-2-*Dichloor*-4-*Nitrobenzol*, 1-3-*Dichloor*-4-*Nitrobenzol*, en 1-4-*Dichloor*-2-*Nitrobenzol*; *ortho-*, *meta-*, en *para-Broomnitrobenzol; ortho-*, en *meta-Joodnitrobenzol; ortho-*[2]), en *para-Nitrotoluol*; *ortho-*, *meta-*, en *para-Nitrophenol*; *ortho-*[3]) en *para-Nitroanisol*; *ortho-*, en *para-Kresol; ortho-*, en *para-Chlooraniline*; *meta-*, en *para-Nitroaniline*; 3-*Nitro-*, en 5-*Nitro-ortho-Toluïdine*, en 3-*Nitro-para-Toluïdine;* en de cyklische derivaten: *sylvestreen* en *terebeen.*

De zuivering dezer verbindingen, alsmede de bepaling van het soortelijke gewicht, geschiedden op dezelfde wijze, als vroeger is vermeld. Bij enkele, reeds bij de smelttemperaturen sublimeerende verbindingen, kon eene exakte bepaling van het soortelijk gewicht niet plaats vinden.

§ **2.**

I.

ortho-Dinitrobenzol: 1-2-$C_6H_4(NO_2)_2$.

Temperatuur in ° C.	Maximale Drukking H in mM. kwikzilver van 0° C.	Maximale Drukking H in Dynes	Oppervlakte-spanning χ in Erg per cM².	Specifiek Gewicht $d_{4°}$	Molekulaire Oppervlakte-energie μ in Erg per cM².
126°	1.279	1705.0	38.4	1.305	979.2
140	1.230	1639.8	36.9	1.291	947.8
155	1.183	1580.0	35.6	1.276	923.4
176	1.125	1499.8	33.6	1.259	877.6
194.4	1.082	1442.5	32.3	1.245	849.9
209.1	1.034	1378.4	30.9	1.235	817.5

Molekuulgewicht: **168.05.**

Straal van de kapillaire buis: 0.04595 cM.
Indompelingsdiepte: 0.1 mM.

Onder 30 mM. druk kookte de stof bij 194° C.; het smeltpunt was 117° C. Bij 120° C. is het specifiek gewicht: 1.3119; bij 140° C.: 1.2915; bij 160° C.: 1,2737. Bij t° C.: $d_{4°} = 1.3349 - 0.001215\,(t-100) + 0.00000325\,(t-100°)^2$.

De temperatuurkoëfficient van μ slingert ietwat om eene gemiddelde waarde van: **1.95** Erg per graad.

[1]) F. M. Jaeger, deze Verslagen, **23**, 411, (1914).
[2]) F. M. Jaeger en M. J. Smit deze Verslagen, **23**, 387, (1914)
[3]) F. M. Jaeger en Jul. Kahn, ibidem, **23**. 400, (1914).

II.

meta-Dinitrobenzol: $C_6H_4(NO_2)_2(1,3)$.

Temperatuur in ° C.	Maximale Drukking H		Oppervlaktespanning χ in Erg. per cM².	Specifiek Gewicht $d_{4°}$	Molekulaire Oppervlakte-energie μ in Erg. per cM².
	in mM. kwikzilver van 0° C.	in Dynes			
94.8°	1.410	1880.3	42.3	1.361	1048.9
114.9	1.342	1788.9	40.2	1.340	1007.2
136	1.264	1688.5	38.1	1.316	966.1
155	1.209	1611.7	36.1	1.295	925.3
175.5	1.149	1532.1	34.3	1.271	890 3
191.2	1.103	1471.2	32.9	1.248	864.5
204.5	1.069	1425.0	31.8	1.235	841.4

Molekuulgewicht: **168.05**. Straal van de kapillaire buis: 0.04595 cM. Indompelingsdiepte: 0.1 mM.

De stof kookt onder 756 mM. bij 291° C., en smelt bij 91° C. Bij 120° C. was het specifiek gewicht: 1.3349; bij 140° C.: 1.3149; bij 160° C.: 1.2957. Bij $t°$ C.: $d_{4°} = 1.3557 - 0.00106\,(t-100°) - 0.000001\,(t-100°)^2$.

De temperatuurkoëfficient van μ is eerst: **2.05** Erg; later daalt hij wat, tot ongeveer: **1.71** Erg per graad.

III.

para-Dinitrobenzol: 1-4 $C_6H_4(NO_2)_2$.

Temperatuur in ° C.	Maximale Drukking H		Oppervlaktespanning χ in Erg. per cM².
	in mM. kwikzilver van 0° C.	in Dynes	
176.2°	1.139	1518.5	34.4
196.5	1.080	1439.8	32.6
210	1.043	1391.0	31.5
226	1.007	1342.5	30.4

Molekuulgewicht: **168.05**. Straal van de kapillaire buis: 0.04529 cM. Indompelingsdiepte: 0.1 mM.

De verbinding smelt bij 172° C.; zij sublimeert vrij snel. Wegens de zeer groote vluchtigheid der stof boven 180° C. was het niet mogelijk, om het specifiek gewicht met voldoende nauwkeurigheid te bepalen.

IV.

meta-Fluoornitrobenzol: $C_6H_4(NO_2)_{(1)}F_{(3)}$.

Temperatuur in ° C.	Maximale Drukking H in mM. kwikzilver van 0° C.	Maximale Drukking H in Dynes	Oppervlaktespanning χ in Erg per cM².	Specifiek Gewicht $d_{4°}$	Molekulaire Oppervlakte-energie μ in Erg per cM².
*0°	1.274	1698.7	40.1	1.348	890.4
29.9	1.193	1590.9	37.1	1.314	837.9
47.8	1.137	1515.6	35.3	1.293	805.9
64.5	1.083	1444.4	33.6	1.274	774.7
80.8	1.031	1374.5	32.1	1.256	747.2
104.5	0.961	1281.1	29.7	1.232	700.3
122	0.914	1218.3	28.2	1.215	671.1
151.5	0.822	1095.9	25.4	1.187	613.9
178	0.741	988.0	22.8	1.160	559.6
196	0.697	929.4	21.4	1.145	529.8

Molekuulgewicht: **141.04**. Straal van de kapillaire buis: 0.04777 cM.; bij de met * gemerkte waarneming was deze: 0.04839 cM. Indompelingsdiepte: 0.1 mM.

De vloeistof kookte konstant bij 197.°5 C. en 760 mM. druk. Zij stolt bij afkoeling spoedig, en smelt dan bij −1° C. Bij het kookpunt is χ cirka: **21.2** Erg per cM². Het specifiek gewicht bij 25° C. is: 1.3189; bij 50° C.: 1.2905; bij 75° C.: 1.2632; bij $t°$: $d_{4°} = 1.3484 \quad 0.001202\,t + 0.00000088\,t^2$.

De temperatuurkoëfficient van μ slingert om een middelwaarde van: **1.82** Erg.

V.

para-Fluoornitrobenzol: $C_6H_4F_{(1)}(NO_2)_{(4)}$.

Temperatuur in ° C.	Maximale Drukking H in mM. kwikzilver van 0° C.	Maximale Drukking H in Dynes	Oppervlaktespanning χ in Erg per cM².	Specifiek Gewicht $d_{4°}$	Molekulaire Oppervlakte-energie μ in Erg per cM².
24.°5	1.284	1711.7	38.4	1.325	862.5
31	1.269	1689.0	37.6	1.319	847.1
46.8	1.201	1601.1	35.9	1.301	816.2
60.4	1.149	1531.8	34.3	1.288	785.1
74.2	1.096	1461.2	32.8	1.270	757.8
89.3	1.050	1399.8	31.3	1.254	729.3
110	0.968	1292.8	29.0	1.229	684.4
124	0.931	1240.5	27.7	1.213	659.9
140.3	0.868	1157.8	25.9	1.193	623.9
156	0.805	1076.0	24.3	1.172	592.3
174.5	0.747	996.6	22.3	1.152	549.8
194.1	0.688	913.4	20.3	1.125	508.5

Molekuulgewicht: **141.04**. Straal van de kapillaire buis: 0.04595 cM. Indompelingsdiepte: 0.1 mM.

De stof kookt onder 755 mM. druk bij 203.°5 C. en smelt bij 26°.5 C. Het specifiek gewicht was bij 30 C.: $d_{4°} = 1.3204$; bij 50° C.: 1.2986; bij 75° C.: 1.2691. Bij $t°$ in het algemeen: $d_{4°} = 1.3509 - 0.0010275\,t - 0.00000078\,t^2$.

Bij het kookpunt heeft χ de waarde: 19.3 Erg.
De temperatuurkoëfficient van μ is gemiddeld: **2.09** Erg per graad.

ortho-Chloornitrobenzol: $C_6H_4Cl_{(1)}(NO_2)_{(2)}$.

Temperatuur in ° C.	Maximale Drukking H in mM. kwikzilver van 0° C.	Maximale Drukking H in Dynes	Oppervlaktespanning γ in Erg per cM².	Specifiek Gewicht $d_{4°}$	Molekulaire Oppervlakte-energie μ in Erg per cM².
31°.2	1.387	1849.8	41.6	1.355	990.8
46	1.330	1777.5	39.9	1.340	957.4
61.2	1.279	1706.2	38.3	1.323	926.9
73.5	1.227	1638.7	36.9	1.304	901.6
89	1.176	1567.8	35.1	1.285	866.1
110	1.102	1470.2	32.9	1.270	818.2
124	1.056	1408.4	31.5	1.256	789.2
140	0.999	1330.9	29.6	1.237	749.1
155.5	0.960	1277.5	28.3	1.222	722.1
175	0.877	1171.0	26.1	1.199	674.5
194.5	0.824	1098.5	24.3	1.177	635.7
209.1	0.797	1062.0	23.5	1.159	621.2

Molekuulgewicht: **157.50.**

Straal van de kapillaire buis: 0.04595 cM.
Indompelingsdiepte: 0.1 mM.

De stof kookt onder **755** mM. druk bij 241° C. en smelt bij 33° C.
De dichtheid bij 75° C. was: 1.3083; bij 100° C.: 1.2812; bij 125° C.: 1.2536; bij t° C. algemeen: $d_{4°} = 1.3866 - 0.001014\,t - 0.0000004\,t^2$.

Tot 195° C. is de temperatuurkoëfficient van μ gemiddeld: **2.16** Erg per graad.

meta-Chloornitrobenzol: $C_6H_4Cl_{(1)}(NO_2)_{(3)}$.

Temperatuur in ° C.	Maximale Drukking H in mM. kwikzilver van 0° C.	Maximale Drukking H in Dynes	Oppervlaktespanning γ in Erg. per cM².	Specifiek Gewicht $d_{4°}$	Molekulaire Oppervlakte-energie μ in Erg. per cM².
46°.3	1.312	1749.7	39.3	1.339	943.4
60.5	1.258	1675.9	37.6	1.327	908.1
74.8	1.206	1608.4	36.1	1.308	880.3
90.3	1.148	1535.2	34.4	1.291	846.2
110	1.082	1442.4	32.2	1.272	799.9
124	1.037	1382.5	30.8	1.256	771.6
140.3	0.979	1304.4	29.2	1.237	739.0
155.2	0.928	1240.8	27.7	1.219	708.0
175.2	0.858	1147.0	25.7	1.194	666.0
194.2	0.806	1075.0	23.8	1.172	624.4
209.2	0.770	1026.6	22.7	1.154	601.7

Molekuulgewicht: **157.50.**

Straal van de kapillaire buis: 0.04595 cM.
Indompelingsdiepte: 0.1 mM.

De verbinding kookt onder 756 mM. druk bij 236°; zij smelt bij 44°.5 C.
Het specifiek gewicht bij 75° C. was: 1.3082; bij 100° C.: 1.2816; bij 125° C.: 1.2536; bij t° C.: $d_{4°} = 1\,3788 - 0.00086\,t - 0.00000112\,t^2$.

De temperatuurkoëfficient van μ tusschen 46° en 194° C. is vrijwel konstant, en gemiddeld: **2.19** Erg per graad.

VIII.

para-Chloornitrobenzol: $C_6H_4Cl_{(1)}(NO_2)_{(4)}$.

Temperatuur in ° C.	Maximale Drukking H in mM. kwikzilver van 0° C.	Maximale Drukking H in Dynes	Oppervlaktespanning χ in Erg. per cM².	Specifiek Gewicht $d_{4°}$	Molekulaire Oppervlakte-energie μ in Erg. per cM².
90°	1.147	1529.1	34.3	1.293	842.8
110	1.080	1439.8	32.3	1.272	802.4
125	1.029	1374.0	30.9	1.256	774.1
139.9	0.992	1322.0	29.6	1.242	747.2
155	0.937	1252.6	28.2	1.225	718.3
175.2	0.882	1177.6	26.4	1.204	680.3
194.4	0.835	1113.2	24.8	1.184	646.2
209.2	0.795	1059.9	23.5	1.169	617.6

Molekuulgewicht: **157.50.** Straal van de kapillaire buis: 0.04595 cM. Indompelingsdiepte: 0.1 mM.

De stof kookt onder 756 mM. druk bij 234° C.; zij smelt bij 83°.5 C.

Het specifiek gewicht was bij 85° C.: 1.2998; bij 110° C.: 1.2722; bij 135° C.: 1.2457. In het algemeen bij t° C.: $d_{4°} = 1.3285 - 0.00117\,(t-60) + 0.00000088\,(t-60°)^2$. De temperatuurkoëfficient van μ is vrijwel konstant en heeft eene waarde van gemiddeld: **1.88** Erg per graad.

IX.

para-Dichloorbenzol: 1-4-$C_6H_4Cl_2$.

Temperatuur in ° C.	Maximale Drukking H in mM. kwikzilver van 0° C.	Maximale Drukking H in Dynes	Oppervlaktespanning χ in Erg per cM².	Specifiek Gewicht $d_{4°}$	Molekulaire-Oppervlakte-energie μ in Erg per cM².
60°.3	0.972	1294.7	29.4	1.242	708.6
82.6	0.903	1204.4	27.4	1.218	669.0
95.1	0.872	1161.3	26.3	1.205	646.8
114	0.816	1087.9	24.6	1.185	611.7
130.4	0.768	1024.0	23.1	1.168	580.0
144.5	0.727	970.0	21.9	1.153	554.6
166.5	0.671	894.6	20.1	1.130	515.9

Molekuulgewicht: **146.95.** Straal van de kapillaire buis: 0.04660 cM. Indompelingsdiepte: 0.1 mM.

Het para-Dichloorbenzol kookte onder 755 mM. druk bij 173°.5 C. en smolt bij 52° C.

Bij 75° C. was het soortelijk gewicht: 1.2261; bij 100° C.: 1.1983; bij 125° C.: 1.1697. Bij t° C.: $d_{4°} = 1.2531 - 0.001064\,(t-50°) - 0.00000064\,(t-50°)^2$.

De temperatuurkoëfficient van μ is konstant: **1.83** Erg.

X.

1-2-Dichloor-4-Nitrobenzol: $C_6H_3Cl_{2(1,2)}(NO_2)_{(4)}$.

Temperatuur in ° C.	Maximale Drukking H		Oppervlakte-spanning γ in Erg per cM².	Specifiek Gewicht $d_{4°}$	Molekulaire Oppervlakte-energie μ in Erg per cM².
	in mM. kwik-zilver van 0° C.	in Dynes			
46°	1.340	1787.5	40.2	1.490	1025.4
61	1.294	1724.4	38.7	1.471	995.6
76.7	1.246	1660.5	37.2	1.454	964.5
95	1.217	1622.5	35.6	1.430	933.3
113.5	1.150	1533.2	34.0	1.407	901.1
136	1.074	1431.8	32.0	1.379	859.4
155.1	1.016	1355.0	30.3	1.356	823.0
177	0.948	1263.9	28.1	1.329	773.5
190.5	0.917	1217.9	26.8	1.313	743.7
204	0.867	1155.9	25.6	1.295	717.0

Molekuulgewicht: **191.95.**

Straal van de kapillaire buis: 0.04595 cM.
Indompelingsdiepte: 0.1 mM.

De verbinding smelt bij 43° C. Het specifiek gewicht bij 75° C. was: 1.4558; bij 100° C.: 1.4266; bij 125° C.: 1.3979. Bij t° C.: $d_{4°} = 1.5464 - 0.001238\,t + 0.0000004\,t^2$.

De temperatuurkoëfficient van μ is vrijwel konstant, en gemiddeld: **1.96** Erg per graad.

XI.

1-3-Dichloor-4-Nitrobenzol: $C_6H_3Cl_{2(1,3)}(NO_2)_{(4)}$.

Temperatuur in ° C.	Maximale Drukking H		Oppervlakte-spanning γ in Erg per cM².	Specifiek Gewicht $d_{4°}$	Molekulaire Oppervlakte-energie μ in Erg per cM².
	in mM. kwik-zilver van 0° C.	in Dynes			
35°	1.375	1833.1	41.3	1.487	1054.9
46.3	1.342	1787.4	40.1	1.475	1029.8
60.5	1.294	1724.4	38.8	1.460	1003.2
76.5	1.249	1665.7	37.3	1.443	972.0
95	1.176	1567.7	35.2	1.421	926.7
114.9	1.104	1475.1	33.3	1.399	885.8
136	1.042	1390.5	31.2	1.373	840.4
155.1	0.982	1308.6	29.2	1.350	795.4
176	0.929	1246.0	27.2	1.325	750.3
191	0.870	1158.7	25.7	1.305	716.2
204	0.823	1096.8	24.4	1.289	685.5

Molekuulgewicht: **191.95.**

Straal van de kapillaire buis: 0.04595 cM.
Indompelingsdiepte: 0.1 mM.

De verbinding kookt onder 15 mM. druk bij 154° C.; zij smelt bij 34° C. Het specifiek gewicht werd hydrostatisch bepaald; bij 75° C. was het: 1.4434; bij 100° C.: 1.4149; bij 125° C.: 1.3856. Bij t C. in het algemeen; $d_{4°} = 1.5241 - 0.001028\,t - 0.00000064\,t^2$.

De temperatuurkoëfficient van μ is gemiddeld: **2.16** Erg per graad.

1-4-Dichloor-2-Nitrobenzol: $C_6H_3\,Cl_{2(1,4)}\,(NO_2)_{(2)}$.

Temperatuur in ° C.	Maximale Drukking H		Oppervlakte-spanning χ in Erg. per cM².	Specifiek Gewicht $d_{4°}$	Molekulaire Oppervlakte-energie μ in Erg. per cM².
	in mM. kwik-zilver van 0° C.	in Dynes			
60°.5	1.281	1705.6	38.3	1.455	992.6
76	1.234	1645.2	37.1	1.438	969.0
95	1.172	1564.1	35.3	1.416	931.5
115	1.118	1491.1	33.6	1.393	896.4
136	1.053	1403.8	31.5	1.368	850.6
155	0.986	1314.4	29.5	1.344	806.0
177.5	0.938	1247.0	27.5	1.315	762.4
190.2	0.886	1181.2	26.4	1.298	738.3
204	0.840	1119.3	25.0	1.281	705.3

Molekuulgewicht: **191.95**.

Straal van de kapillaire buis: 0.04595 cM.
Indompelingsdiepte: 0.1 mM.

De verbinding kookt bij 267° C. en smelt bij 55° C. Het specifiek gewicht bij 75° C. was: 1.4390; bij 100° C.: 1.4102; bij 125° C.: 1.3804. In het algemeen bij t° C.: $d_{4°} = 1.5194 - 0.001012\,t - 0.0000008\,t^2$.

De temperatuurkoëfficient van μ is vrijwel konstant, en gemiddeld: **2.01** Erg per graad.

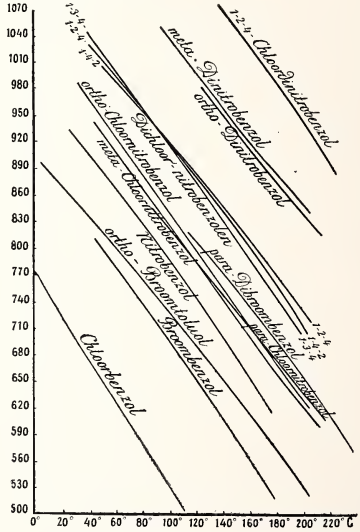


Fig. 1.

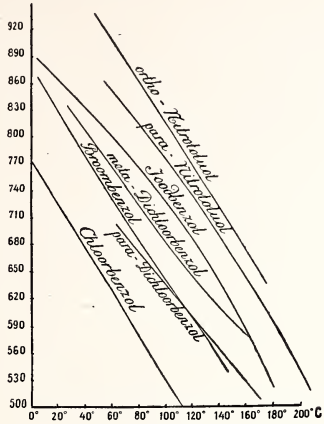


Fig. 2.

XIII.

ortho-Broomnitrobenzol: $C_6H_4\,Br_{(1)}(NO_2)_{(2)}$.

Temperatuur in ° C.	Maximale Drukking H in mM. kwikzilver van 0° C.	Maximale Drukking H in Dynes	Oppervlaktespanning γ in Erg per cM².	Specifiek Gewicht $d_{4°}$	Molekulaire Oppervlakte-energie μ in Erg per cM².
46.3°	1.405	1876.2	42.0	1.669	1027.5
61	1.353	1802.7	40.1	1.651	988.1
76.5	1.303	1734.3	38.4	1.632	953.6
95.2	1.220	1627.3	36.3	1.608	910.4
116	1.156	1540.8	34.2	1.582	867.1
136.2	1.076	1437.3	32.0	1.556	820.3
155.2	1.018	1358.0	30.1	1.532	779.7
176.3	0.950	1266.6	28.1	1.505	736.6
191	0.908	1210.0	26.9	1.484	711.7
204.5	0.867	1155.9	25.6	1.468	682.2

Molekuulgewicht: **201.96.**

Straal van de kapillaire buis: 0.04595 cM.
Indompelingsdiepte: 0.1 mM.

De verbinding kookt onder 756 mM. druk bij 258°.5 C. en smelt bij 43° C. Het soortelijk gewicht bij 75° C. was: 1.6333; bij 100 C.: 1.6020; bij 125° C.: 1.5703. In 't algemeen bij t° C.: $d_{4°} = 1.6642 - 0.001228\,(t - 50) - 0.00000032\,(t - 50°)^2$. De temperatuurkoefficient van μ is vrijwel konstant en gelijk aan: **2.19** Erg per graad.

XIV.

meta-Broomnitrobenzol: $C_6H_4Br_{(1)}(NO_2)_{(3)}$.

Temperatuur in ° C	Maximale Drukking H in mM. kwikzilver van 0° C.	Maximale Drukking H in Dynes	Oppervlaktespanning χ in Erg per cM².	Specifiek Gewicht d_{4°	Molekulaire Oppervlakte-energie μ in Erg per cM².
61.5°	1.347	1798.8	39.9	1.650	983.6
74	1.296	1730.0	38.6	1.634	957.8
89	1.256	1672.9	37.1	1.616	927.4
110	1.164	1556.4	34.9	1.590	881.9
124	1.137	1512.8	33.4	1.572	850.4
139.8	1.085	1445.6	32.0	1.553	821.4
156	1.032	1376.4	30.6	1.532	792.6
175	0.961	1303.0	28.8	1.506	754.5
194.4	0.910	1212.6	26.9	1.480	713.0
209	0.888	1179.3	25.9	1.459	693.0

Molekuulgewicht: **201.96.** Straal van de kapillaire buis: 0.04595 cM. Indompelingsdiepte: 0.1 mM.

Onder 755 mM. druk kookt de stof bij 251° C.; zij smelt bij 56°.5 C. Bij 75° C. is het specifiek gewicht: 1.6329; bij 100° C.: 1.6024; bij 125° C.: 1.5710. In het algemeen bij t° C.: $d_{4^\circ} = 1.6625 - 0.001166\,(t-50^\circ) - 0.00000072\,(t-50^\circ)^2$. Tot 195° C. is de temperatuurkoëfficient van μ vrijwel konstant en gemiddeld: **2.04** Erg per graad.

XV.

para-Broomnitrobenzol: $C_6H_4Br_{(1)}(NO_2)_{(4)}$.

Temperatuur in ° C	Maximale Drukking H in mM. kwikzilver van 0° C.	Maximale Drukking H in Dynes	Oppervlaktespanning χ in Erg per cM².
127°	1.116	1488.6	34.2
140.3	1.085	1445.9	33.1
155	1.025	1367.3	31.5
178	0.956	1274.5	29.3
194.5	0.908	1211.3	27.8
209.3	0.870	1159.9	26.6

Molekuulgewicht: **201.96.** Straal van de kapillaire buis: 0.04595 cM. Indompelingsdiepte: 0.1 mM.

De verbinding kookt onder 758 mM. bij 254° C. en smelt bij 127° C. Zij sublimeert reeds bij 140° zeer snel tegen de koudere gedeelten van de kapillaire buis, zoodat ook het soortelijk gewicht niet met voldoende nauwkeurigheid kon bepaald worden.

ortho-Joodnitrobenzol: $C_6H_4J_{(1)}(NO_2)_{(2)}$.

Temperatuur in ° C.	Maximale Drukking H		Oppervlaktespanning χ in Erg per cM².	Specifiek Gewicht $d_{4°}$	Molekulaire Oppervlakte-energie μ in Erg per cM².
	in mM. kwikzilver van 0° C.	in Dynes			
61°	1.448	1930.5	43.1	1.938	1097.1
76.5	1.400	1866.5	41.7	1.916	1069.6
95.2	1.339	1784.5	39.8	1.890	1030.2
114.1	1.280	1706.2	38.0	1.863	993.1
136	1.209	1611.7	35.8	1.832	946.1
155.5	1.150	1533.1	34.0	1.805	907.5
176	1.085	1445.4	31.9	1.775	861.0
191	1.037	1382.5	30.6	1.754	832.5
205	1.004	1338.5	29.5	1.734	808.7

Molekuulgewicht: **248.90.** Straal van de kapillaire buis: 0.04595 cM. Indompelingsdiepte: 0.1 mM.

De verbinding kookt onder 18 mM. bij 162°.5 C. en smelt bij 50° C. Bij 75° C. is het soortelijk gewicht: 1.9186; bij 100° C.: 1.8831; bij 125° C.: 1.8475. Bij $t°$ C.: $d_{4°} = 1.9541 - 0.001422\,(t-50°)$.

De temperatuurkoëfficient van μ is gemiddeld: **1.98** Erg per graad.

XVII.

meta-Joodnitrobenzol: $C_6H_4J_{(1)}NO_{2(3)}$.

Temperatuur in ° C.	Maximale Drukking H		Oppervlaktespanning χ in Erg per cM².	Specifiek Gewicht $d_{4°}$	Molekulaire Oppervlakte-energie μ in Erg per cM².
	in mM. kwikzilver van 0° C.	in Dynes			
*25°.7	1.564	2086.2	47.3	1.981	1186.8
*41.1	1.509	2010.7	45.4	1.960	1147.2
*59.8	1.449	1929.4	43.4	1.935	1106.1
*83	1.362	1815.4	41.0	1.902	1056.9
95	1.324	1765.7	39.8	1.885	1032.2
110	1.273	1696.8	38.2	1.864	998.1
124.5	1.224	1632.2	36.8	1.842	969.2
140.2	1.181	1572.8	35.3	1.821	936.8
156.1	1.124	1498.7	33.7	1.797	902.3
170	1.084	1444.0	32.4	1.775	874.7
185.5	1.038	1381.6	30.9	1.752	841.5
198	0.999	1330.8	29.8	1.732	817.7
215	0.957	1276.3	28.6	1.688	798.4

Molekuulgewicht: **248.96.** Straal van de kapillaire buis: 0.04644 cM.; bij de met * gemerkte waarnemingen was deze: 0.04660 cM. Indompelingsdiepte: 0.1 mM.

Onder 14 mM. druk lag 't kookpunt bij 153° C.; smeltpunt: 36° C. De verbinding kan zéér lang in onderkoelden toestand blijven, en kristalliseert uiterst langzaam. Bij 50 C. is de dichtheid: 1.9477; bij 75° C.: 1.9131; bij 100° C.: 1.8778. Bij $t°$ C.: $d_{4°} = 1.9816 - 0.001342\,(t-25°) - 0.00000056\,(t-25°)^2$.

Tot 198° C. is de temperatuurkoëfficient van μ vrijwel konstant, en gemiddeld: **2.16** Erg per graad.

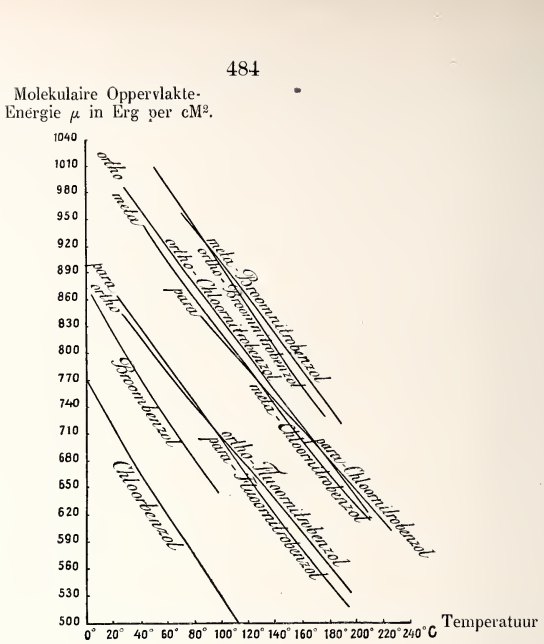


Fig. 8.

XVIII.

para-Nitrotoluol: $CH_3 \cdot {}_{(1)}C_6H_4 \cdot (NO_2)_{(4)}$.

Temperatuur in ° C.	Maximale Drukking H in mM. kwikzilver van 0° C.	Maximale Drukking H in Dynes	Oppervlaktespanning χ in Erg per cM².	Specifiek Gewicht $d_{4°}$	Molekulaire Oppervlakte-energie μ in Erg per cM².
60°.2	1.166	1554.5	35.5	1.112	879.4
83.5	1.101	1467.8	33.5	1.098	836.9
95	1.069	1424.9	32.5	1.086	817.9
115	1.007	1343.3	30.6	1.066	779.7
130.1	0.956	1274.6	29.0	1.054	744.5
144.5	0.908	1210.3	27.5	1.040	712.3
166	0.827	1102.5	25.0	1.017	657.0
180.2	0.782	1042.9	23.6	0.995	629.6
194.5	0.738	982.8	22.1	0.973	598.4
214.6	0.659	876.9	19.9	0.954	546.0

Molekuulgewicht: **137.1.**

Straal van de kapillaire buis: 0.04660 cM.
Indompelingsdiepte: 0.1 mM.

De verbinding kookte onder een druk van 755 mM. bij 236° C.; het smeltpunt was 57°.5 C. De dichtheid bij 75° C. was: 1.1038; bij 100° C.: 1.0817; bij 125° C.: 1.0576. Bij t° C.: $d_{4°} = 1.1239 - 0.000764\,(t-50°) - 0.0000016\,(t-50°)^2$.

In het begin (tot 95°) is de temperatuurkoëfficient van μ ongeveer: **1.77** Erg; later wordt hij vrijwel konstant gelijk aan **2.30** Erg per graad.

XIX.

ortho-Nitrophenol: $C_6H_4(OH)_{(1)}(NO_2)_{(2)}$.

Temperatuur in ° C.	Maximale Drukking H in mM. kwikzilver van 0° C.	Maximale Drukking H in Dynes	Oppervlaktespanning χ in Erg per cM².	Specifiek Gewicht $d_{4°}$	Molekulaire Oppervlakte-energie μ in Erg. per cM².
52°	1.289	1718.5	38.0	1.281	864.7
70	1.246	1660.0	36.6	1.264	840.3
90.2	1.185	1580.5	34.8	1.243	807.9
108	1.134	1512.4	33.1	1.224	776.4
124.3	1.029	1374.4	31.2	1.206	739.1
140.1	1.014	1352.3	29.5	1.195	703.1
156	0.955	1272.1	27.5	1.179	661.4
170	0.888	1184.4	25.6	1.153	624.9
185.7	0.805	1073.2	23.0	1.135	567.3
204	0.730	973.2	20.7	1.113	517.3

Molekuulgewicht: **139.05**. Straal van de kapillaire buis: 0.04644 cM. Indompelingsdiepte: 0.1 mM.

Het ortho-nitrophenol smelt bij 45°; onder 760 mM. druk kookt het bij 214°.5 C. Boven 209° C. treedt sterke bruinkleuring op wegens toenemende ontleding. Het soortelijk gewicht bij 75 C. was: 1.2583; bij 100° C.: 1.2323; bij 125° C.: 1.2052. Bij $t°$ C.: $d_{4°} = 1.2832 - 0.000974\,(t-50°) - 0.00000088\,(t-50°)^2$.

De temperatuurkoëfficient van μ neemt toe met stijgende temperatuur: tusschen 52° en 70°: **1.35** Erg; tusschen 70° en 90° C.: **1.60**; tusschen 90 en 108° C: **1.77**; tusschen 108° en 140°: **1.84**; tusschen 140° en 170° C.: **2.61**; en tusschen 170° en 204° C. ongeveer: **3.20** Erg per graad. Waarschijnlijk is hier eene gradueele ontleding in het spel.

XX.

meta-Nitrophenol: $C_6H_4(OH)_{(1)}(NO_2)_{(3)}$.

Temperatuur in ° C.	Maximale Drukking H in mM. kwikzilver van 0° C.	Maximale Drukking H in Dynes	Oppervlaktespanning χ in Erg per cM².	Specifiek Gewicht $d_{4°}$	Molekulaire Oppervlakte-energie μ in Erg per cM².
110°	1.354	1805.1	40.0	1.273	914.0
125	1.338	1783.8	39.5	1.259	909.2
140.1	1.316	1754.5	38.8	1.249	897.9
155.2	1.272	1701.5	37.9	1.237	882.8
170	1.247	1662.4	36.7	1.222	861.8
185.6	1.196	1594.4	35.1	1.207	831.0
201	1.146	1523.2	33.1	1.191	790.7
218	1.051	1401.2	30.6	1.174	738.0

Molekuulgewicht: **139.05**. Straal van de kapillaire buis: 0.01644 cM. Indompelingsdiepte: 0.1 mM.

De zorgvuldig gereinigde stof smelt bij 96° C. Het specifiek gewicht bij 100° C. was: 1.2797; bij 125° C.: 1.2588; bij 150° C.: 1.2359. Bij $t°$ C.: $d_{4°} = 1.2797 - 0.000716\,(t-100) - 0.0000016\,(t-100°)^2$.

De temperatuurkoëfficient van μ neemt met stijgende temperatuur zeer sterk toe: tusschen 110° en 140 is hij cirka **0.50** Erg per graad; tusschen 140° en 155°: **1.0**; tusschen 155° en 170°: **1.41**; tusschen 170° en 186°: **1.97**; tusschen 186° en 201° C.: **2.61** Erg; en tusschen 201° en 218° C. cirka **3.1** Erg per graad. Het is wel waarschijnlijk, dat dit met eene gradueele ontleding der stof samenhangt.

XXI.

para-Nitrophenol: $C_6H_4(OH)_{(1)}(NO_2)_{(4)}$.

Temperatuur in ° C.	Maximale Drukking H		Oppervlaktespanning χ in Erg per cM².	Specifiek Gewicht $d_{4°}$	Molekulaire Oppervlakteenergie μ in Erg per cM².
	in mM. kwikzilver van 0° C.	in Dynes			
117°	1.497	1996.0	43.3	1.273	989.4
130.5	1.452	1936.9	42.0	1.262	965.3
145.5	1.408	1877.1	40.6	1.249	939.6
162	1.353	1815.3	39.1	1.234	912.2
176.5	1.311	1747.8	37.7	1.222	885.3
196.5	1.241	1654.4	35.6	1.205	843.8

Molekuulgewicht: **139.05.** Straal van de kapillaire buis: 0.04529 cM. Indompelingsdiepte: 0.1 mM.

Het *p*-Nitrophenol smelt bij 113° C. Het sublimeert snel en maakt daardoor de metingen zeer bezwaarlijk wegens de verandering van het lumen der kapillaire buis door de zich afzettende kristal-lagen. Het specifiek gewicht bij 120° C. was: 1.2703; bij 140° C.: 1.2532; bij 160° C.: 1.2361. Bij $t°$ C.: $d_{4°} = 1.2874 - 0.000855\,(t - 100°)$.

De temperatuurkoëfficient van μ slingert wat rondom eene middelwaarde van **1.81** Erg per graad.

XXII.

para-Nitroanisol: $CH_3O_{(1)} \cdot C_6H_4\ (NO_2)_{(4)}$.

Temperatuur in ° C.	Maximale Drukking H		Oppervlaktespanning χ in Erg per cM².	Specifiek Gewicht $d_{4°}$	Molekulaire Oppervlakteenergie μ in Erg per cM².
	in mM kwikzilver van 0° C.	in Dynes			
60°.5	1.342	1789.2	40.9	1.216	1027.3
83	1.280	1706.2	39.1	1.194	994.1
95	1.243	1659.4	38.0	1.183	972.1
115.2	1.187	1582.5	36.1	1.165	932.9
130.6	1.148	1528.2	34.6	1.149	902.5
144.5	1.096	1459.5	33.1	1.137	869.4
167.2	1.014	1351.9	30.7	1.115	817.0
180.1	0.968	1291.8	29.3	1.101	786.3
194.5	0.909	1214.1	27.6	1.086	747.5
220	0.814	1085.9	24.5	1.059	674.7

Molekuulgewicht: **153.06.** Straal van de kapillaire buis: 0.04660 cM. Indompelingsdiepte: 0.1 mM.

Het kookpunt onder atmosferendruk was 259° C.; het smeltpunt: 55° C. Het specifiek gewicht bij 75° C. was: 1.2012; bij 100° G.: 1.1775; bij 125° C.: 1.1535; bij $t°$ C.: $d_{4°} = 1.2246 - 0.00093\,(t - 50°) - 0.00000024\,(t - 50°)^2$.

De temperatuurkoëfficient van μ neemt met stijgende temperatuur geleidelijk toe: tusschen 60° en 83° is hij: **1.49** Erg; tusschen 83° en 95° C.: **1.83**; tusschen 95° en 131° C.: **1.97**; tusschen 131° en 180° C.: **2.35**; tusschen 180° en 195° C.: **2.69**; en tusschen 195° en 220° C.: **2.80** Erg per graad.

XXIII.

ortho-Kresol: $CH_{3(1)} \cdot C_6H_4(OH)_{(2)}$.

Temperatuur in ° C.	Maximale Drukking H in mM. kwikzilver van 0° C.	Maximale Drukking H in Dynes	Oppervlaktespanning χ in Erg per cM².	Specifiek Gewicht $d_{4°}$	Molekulaire Oppervlakteenergie μ in Erg per cM².
40.3°	1.142	1522.5	34.8	1.033	772.6
54.5	1.107	1475.8	33.7	1.019	755.0
75.6	1.047	1395.9	32.0	1.002	725.0
95	0.993	1323.3	30.3	0.987	693.5
116.2	0.918	1224.8	28.0	0.971	647.8
135	0.864	1152.0	26.3	0.956	614.8
151.5	0.814	1085.5	24.7	0.946	581.5
176	0.711	947.9	21.5	0.930	511.9

Molekuulgewicht: **108.06**. Straal van de kapillaire buis: 0.04670 cM. Indompelingsdiepte: 0.1 mM.

Onder 755 mM. druk kookte het ortho-kresol bij 190°.2 C.; het smelt bij 30° C. Het specifiek gewicht bij 25° C. was: 1.0458; bij 50° C.: 1.0236; bij 75° C.: 1.0027; bij $t°$ C.: $d_{4°} = 1.0693 - 0.000966\,t + 0.00000104\,t^2$.

De koëfficient van μ neemt met stijgende temperatuur toe: tusschen 40° en 75°: **1.33**; tusschen 75° en 95° C.: **1.26**; tusschen 95° en 116°: **2.15**; daarna ongeveer: **2.20** Erg.

XXIV.

para-Kresol: $CH_{3(1)} \cdot C_6H_4\,OH_{(4)}$.

Temperatuur in ° C.	Maximale Drukking H in mM. kwikzilver van 0° C.	Maximale Drukking H in Dynes	Oppervlaktespanning χ in Erg per cM².	Specifiek Gewicht $d_{4°}$	Molekulaire Oppervlakteenergie μ in Erg per cM².
25.6°	1.135	1514.9	34.5	1.030	767.4
41	1.100	1465.4	33.2	1.018	744.3
60.2	1.042	1389.2	31.6	1.004	715.0
83	0.981	1309.0	29.7	0.984	685.3
95	0.946	1261.8	28.7	0.975	658.2
114.3	0.898	1195.5	27.0	0.961	629.0
130.5	0.849	1132.4	25.7	0.950	603.3
144.5	0.809	1079.1	24.6	0.942	580.8
166	0.746	994.2	22.6	0.927	539.3
180.9	0.701	926.6	21.0	0.918	504.4
194.5	0.639	851.9	19.2	0.910	463.9

Molekuulgewicht: **108.06**. Straal van de kapillaire buis: 0.04660 cM. Indompelingsdiepte: 0.1 mM.

Het para-Kresol kookte bij 200° C. onder den druk van een atmosfeer. Het smelt bij 37° C. Het specifiek gewicht bij 25° C. was: 1.0309; bij 50° C.: 1.0102; bij 75° C.: 0.9905; bij $t°$ C.: $d_{4°} = 1.0526 - 0.000888\,t + 0.0000008\,t^2$.

De temperatuurkoëfficient van μ is van 25° tot 144° ongeveer konstant: **1.59** Erg; daarna stijgt hij snel: **1.93**; **2.34**; **2.99**

Molekulaire Oppervlakte-Energie μ in Erg per cM².

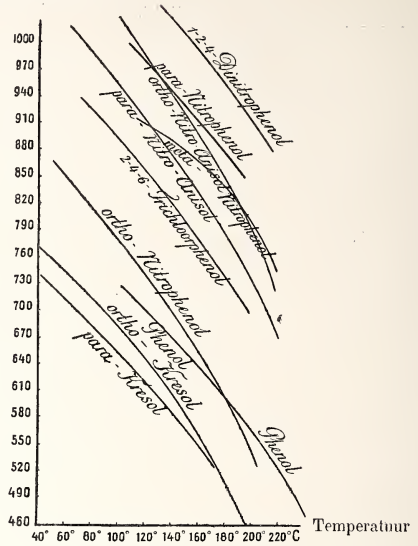


Fig. 4.

XXV.

ortho-Chlooraniline: $C_6H_4\,Cl_{(1)}\,(NH_2)_{(2)}$.

Temperatuur in ° C.	Maximale Drukking H in mM. kwikzilver van 0° C.	Maximale Drukking H in Dynes	Oppervlaktespanning χ in Erg per cM².	Specifiek Gewicht $d_{4°}$	Molekulaire Oppervlakte-energie μ in Erg per cM².
*—19°	1.444	1926.0	45.7	1.259	993.0
* 0	1.379	1839.2	43.6	1.239	957.6
29.7	1.300	1733.3	40.5	1.208	904.6
47.8	1.240	1653.7	38.6	1.190	870.8
64.8	1.180	1574.2	36.7	1.174	835.5
80.9	1.130	1507.3	35.1	1.160	805.5
104.5	1.055	1406.8	32.7	1.140	759.1
125.1	0.977	1302.1	30.2	1.124	707.8
151.8	0.934	1245.2	28.8	1.103	683.5
177.5	0.883	1176.4	27.2	1.085	652.6
196.5	0.848	1130.4	26.1	1.073	630.9

Molekuulgewicht: **127.52**. Straal van de kapillaire buis: 0.04777 cM.; bij de met * gemerkte waarnemingen was deze: 0.04839 cM. Indompelingsdiepte: 0 1 mM.

De vloeistof kookt onder 760 mM. bij 210°.5 C. Zij kan ver onderkoeld worden, doch smelt na kristallisatie eerst weer bij 0° C. Bij het kookpunt heeft χ de waarde: **25.3** Erg per cM².

Bij 28°.5 C. is het specifiek gewicht: 1.2178; bij 50° C.: 1.1890; bij 75° C.: 1.1660. Bij $t°$ C.: $d_{4°} = 1.2388 - 0.001047\,t + 0.000001\,t^2$.

De temperaturkoëfficient van μ is tot 125° C. vrij konstant, en gemiddeld: **1.97** Erg per graad. Later daalt hij tot cirka **1.1** Erg per graad.

XXVI.

para-Chlooraniline: $C_6H_4 \cdot (NH_2)_{(1)} \cdot Cl_{(4)}$.

Temperatuur in ° C.	Maximale Drukking H		Oppervlakte-spanning γ in Erg per cM².	Specifiek Gewicht $d_{4°}$	Molekulaire Oppervlakte-energie μ in Erg per cM².
	in mM. kwik-zilver van 0° C.	in Dynes			
74.6°	1.322	1762.5	37.8	1.166	864.5
90.6	1.262	1682.5	36.1	1.151	832.8
104.1	1.221	1627.9	34.9	1.139	810.7
121	1.166	1554.5	33.3	1.124	780.4
130.4	1.144	1525.2	32.6	1.116	767.7
151	1.073	1431.1	30.6	1.097	728.8
170	1.015	1353.2	28.9	1.080	695.6
185	0.981	1307.7	27.9	1.067	676.9

Molekuulgewicht: **127.52.** Straal van de kapillaire buis: 0.04374 cM. Indompelingsdiepte: 0.1 mM.

De verbinding werd meermalen uit chloroform en aether omgekristalliseerd. De fraaie, kleurlooze kristallen smelten bij 70° C. De verbinding kookt bij 232° C. Bij 70° C. is $d_{4°} = 1.1704$; bij 100° C. evenzoo: 1.1432. Het specifiek gewicht bij $t°$ kan berekend worden uit: $d_{4°} = 1.2337 - 0.000903\,t$. Bij het kookpunt kan de waarde van γ niet veel van 25 Erg verschillen. Daar de vloeistof bij 170° C. donkerviolet wordt, werden de metingen niet verder voortgezet. De temperatuurkoëfficient daalt geleidelijk met stijgende temperatuur van **1.98** Erg tusschen 74° en 91° C., tot **1.24** tusschen 170° en 185° C.; aldus slingerend om eene middelwaarde van ongeveer: **1.64** Erg per graad.

XXVII.

meta-Nitro-Aniline: $C_6H_4(NH_2)_{(1)}\,NO_{2(3)}$.

Temperatuur in ° C.	Maximale Drukking H		Oppervlakte-spanning γ in Erg per cM².	Specifiek Gewicht $d_{4°}$	Molekulaire Oppervlakte-energie μ in Erg per cM².
	in mM. kwik-zilver van 0° C.	in Dynes			
124.2°	1.410	1879.8	42.7	1.206	1006.7
140.5	1.357	1809.7	41.2	1.192	979.0
157	1.266	1684.5	39.7	1.177	951.4
170	1.274	1698.4	38.5	1.166	928.4
186.2	1.221	1631.6	37.0	1.152	899.4
201.3	1.184	1577.4	35.6	1.139	872.0

Molekuulgewicht: **138.07.** Straal van de kapillaire buis: 0.04644 cM. Indompelingsdiepte: 0.1 mM.

De fraai geel gekleurde, en gekristalliseerde stof smelt bij 112° C.; daar de vloeistof zich boven 200° C. wegens intredende ontleding donker kleurt, werden de metingen niet verder voortgezet. Onder atmosferendruk kookt de vloeistof bij 286° C. volgens opgave in de literatuur; dan is echter blijkbaar reeds eene ontleding aangevangen. Bij 120° C. is het soortelijk gewicht: 1.2095; bij 140° C.: 1.1921; bij 160° C.: 1.1747. Bij t C.: $d_{4°} = 1.2269 - 0.00087\,(t - 100°)$.

De temperatuurkoëfficient van μ is zeer konstant en gemiddeld: **1.74** Erg per graad.

XXVIII.

para-Nitroaniline: $C_6H_4(NH_2)_{(1)}(NO_2)_{(4)}$.

Temperatuur in ° C.	Maximale Drukking H		Oppervlakte-spanning χ in Erg per cM².
	in mM. kwik-zilver van 0° C.	in Dynes	
151°	1.601	2135.3	46.7
171.5	1.535	2048.4	44.8
184.5	1.496	1993.6	43.6

Molekuulgewicht: **138.07.** Straal van de kapillaire buis: 0.04374 cM. Indompelingsdiepte: 0.1 mM

De fraaie, oranjegele kristallen smelten bij 147° C. Boven 180° was het wegens de zeer groote vluchtigheid der verbinding niet mogelijk, om vertrouwbare metingen uit te voeren, en evenmin, om het specifiek gewicht nauwkeurig te bepalen.

XXIX.

3-Nitro-ortho-Toluïdine: $CH_{3(1)} \cdot C_6H_3 \cdot (NH_2)_{(2)} \cdot (NO_2)_{(3)}$.

Temperatuur in ° C.	Maximale Drukking H		Oppervlakte-spanning χ in Erg per cM².	Specifiek Gewicht $d_{4°}$	Molekulaire Oppervlakte-energie μ in Erg per cM².
	in mM. kwik-zilver van 0° C.	in Dynes			
105°	1.370	1826.5	39.2	1.186	996.8
121.5	1.323	1764.9	37.9	1.171	972.0
130	1.295	1726.5	37.0	1.164	952.7
151	1.231	1641.5	35.2	1.144	916.8
170	1.166	1549.7	33.4	1.128	878.2
184.8	1.124	1499.7	32.1	1.115	850.6
201.2	1.077	1435.8	30.7	1.101	820.3

Molekuulgewicht: **152.08.** Straal van de kapillaire buis: 0.04374 cM. Indompelingsdiepte: 0.1 mM.

De verbinding smelt bij 96° C. Het soortelijk gewicht bij 100° C. was: 1.1900; bij 120° C.: 1.1722; bij 140° C.: 1.1546. Bij $t°$ C.: $d_{4°} = 1.1900 - 0.0008815\,(t-100)$. In het begin stijgt de temperatuurkoëfficient van μ ietwat: van **1.27** Erg bij 130° C. tot **1.71** Erg bij 151°; daarna wordt hij vrijwel konstant, en is gemiddeld ongeveer: **1.9** Erg per graad.

XXX.

5-Nitro-ortho-Toluïdine: $CH_{3(1)} \cdot C_6H_3(NH_2)_{(2)} \cdot (NO_2)_{(5)}$.

Temperatuur in ° C.	Maximale Drukking H		Oppervlakte-spanning χ in Erg per cM².	Specifiek Gewicht $d_{4°}$	Molekulaire Oppervlakte-energie μ in Erg per cM².
	in mM. kwik-zilver van 0° C.	in Dynes			
142°	1.477	1969.1	43.0	1.157	1115.1
151	1.444	1925.1	41.1	1.150	1070.2
170.5	1.333	1777.1	37.9	1.135	995.5
184.5	1.279	1705.5	36.3	1.122	960.9

Molekuulgewicht: **152.08.** Straal van de kapillaire buis: 0.04374 cM. Indompelingsdiepte: 0.1 mM.

De fraaie, gele kristallen smelten bij 128° C. Boven 180° C. was de stof zóó vluchtig, dat vertrouwbare metingen niet meer mogelijk waren. Het specifiek gewicht bij 14° C. was: 1.1586; bij 160° C.: 1.1423; bij 180° C.: 1.1250. Bij t° C. in het algemeen: $d_{4°} = 1.1739 - 0.00074\,(t-120°) - 0.00000125\,(t-120°)^2$.

De temperatuurkoëfficient van μ is eerst **4.99** Erg, en daalt dan snel tot **2.47** Erg bij 184° C.

XXXI.

3-Nitro-para-Toluïdine: $CH_{3(1)} \cdot C_6H_3 \cdot (NH_2)_{(4)} \cdot (NO_2)_{(3)}$.

Temperatuur in ° C.	Maximale Drukking H		Oppervlakte-spanning χ in Erg per cM².	Specifiek Gewicht $d_{4°}$	Molekulaire Oppervlakte-energie μ in Erg per cM².
	in mM. kwik-zilver van 0° C.	in Dynes			
121°	1.274	1698.5	36.4	1.164	969.1
130.5	1.248	1664.2	35.7	1.156	943.1
151	1.134	1511.8	33.1	1.137	865.7
170.5	1.094	1458.6	31.2	1.120	807.0
185	1.045	1393.2	29.8	1.107	767.3

Molekuulgewicht: **152.08.** Straal van de kapillaire buis: 0.04374 cM. Indompelingsdiepte: 0.1 mM.

De stof smelt scherp bij 117° C. Boven 180° C. is ze zóó vluchtig, dat behoorlijke metingen niet wel meer mogelijk waren.

Het specifiek gewicht was bij 120° C.: 1.1645; bij 140° C.: 1.1468; bij 160° C.: 1.1292. Bij t° C.: $d_{4°} = 1.1821 - 0.000882\,(t-100)$.

De temperatuurkoëfficient van μ is abnormaal groot, en gemiddeld ongeveer: **3.08** Erg per graad.

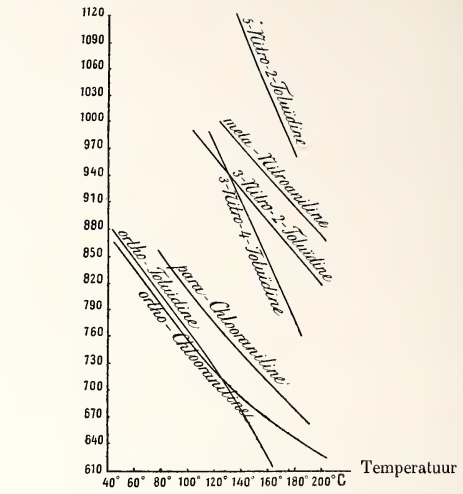


Fig. 5.

XXXII.

Sylvestreen: $C_{10}H_{16}$.

Temperatuur in ° C.	Maximale Drukking H		Oppervlakte-spanning χ in Erg per cM².	Specifiek Gewicht $d_{4°}$	Molekulaire Oppervlakte-energie μ in Erg per cM².
	in mM. kwik-zilver van 0° C.	in Dynes			
—70°	1.139	1518.5	35.7	0.923	979.2
—20	0.964	1285.5	30.1	0.891	860.2
0	0.908	1210.5	28.3	0.878	816.8
25.8	0.833	1110.2	25.9	0.859	758.5
41	0.792	1055.9	24.6	0.847	727.2
55.5	0.736	981.2	23.2	0.841	689.1
80.4	0.682	909.8	21.2	0.827	636.7
92	0.654	872.3	20.3	0.820	613.2
116.2	0.582	776.3	18.0	0.807	549.6
*136	0.546	728.1	16.4	0.797	504.8
*149.5	0.507	676.7	14.6	0.790	452.1

Molekuulgewicht: **136.13.** Straal van de kapillaire buis: 0.04792 cM.; bij de met * gemerkte waarnemingen was deze: 0.04670 cM. Indompelingsdiepte: 0.1 mM.

Onder 21 mM. druk kookt deze koolwaterstof bij 63°.5 C.; onder atmosferendruk bij 177° C. Bij 25° C. was het specifiek gewicht: 0.8599; bij 50° C.: 0.8409; bij 75° C.: 0.8209; bij t° C.: $d_{4°} = 0.8779 - 0.0007\,t - 0.0000008\,t^2$.

De temperatuurkoëfficient van μ is tusschen —70° en 136° vrijwel konstant: **2.28** Erg per graad; daarna stijgt hij snel.

XXXIII.

Terebeen: $C_{10}H_{16}$,

Temperatuur in ° C.	Maximale Drukking H in mM. kwikzilver van 0° C.	Maximale Drukking H in Dynes	Oppervlaktespanning χ in Erg per cM².	Specifiek Gewicht $d_{4°}$	Molekulaire Oppervlakte-energie μ in Erg per cM².
—74°	1.131	1508.6	35.8	0.956	976.2
* — 22	0.968	1290.4	30.7	0.912	863.9
* 0	0.906	1208.2	28.7	0.893	819.0
29.9	0.825	1099.3	25.9	0.868	753.2
46.8	0.775	1033.2	24.3	0.853	714.9
58.3	0.744	991.9	23.4	0.844	693.4
86.3	0.673	896.9	21.1	0.820	637.4
102.7	0.626	834.9	19.6	0.806	598.9
118	0.573	764.6	17.9	0.793	552.9
127.4	0.558	743.9	17.4	0.786	540.6
153	0.499	665.4	15.5	0.764	494.0
170	0.449	599.3	13.9	0.749	446.0

Molekuulgewicht: **136.13.** Straal van de kapillaire buis: 0.04839 cM.; bij de met * gemerkte waarnemingen was deze: 0.04867 cM. Indompelingsdiepte: 0.1 mM.

De vloeistof kookt bij 170° C. en 761 mM. druk; bij het kookpunt is χ cirka 13.7 Erg per cM². Zelfs bij —79° C. wordt de verbinding niet vast, doch wel troebel; de vloeistof is waarschijnlijk een mengsel van isomeren.

Bij 25° C. was het specifiek gewicht: 0.8721; bij 50° C.: 0.8509; bij 75° C.: 0.8298; bij t° in 't algemeen: $d_{4°} = 0.8932 - 0.000846\,t$.

De temperatuurkoëfficient van μ is vrijwel konstant; de gemiddelde waarde is: **2.16** Erg per graad.

§ **3.** Vatten wij de bij deze proefnemingen verkregen uitkomsten thans samen, dan blijkt het, dat vooreerst zulke plaatsings-isomere derivaten bij dezelfde temperaturen in het algemeen *niet* eene gelijke oppervlakte-energie bezitten, gelijk dat wel vroeger gemeend is geworden. Het valt niet te ontkennen, dat de μ-t-krommen, vooral bij de door halogeen-atomen of nitro-groepen gesubstitueerde aromatische koolwaterstoffen, vaak zéér dicht bij elkander gelegen zijn: zoo bij *o*- en *m-Dinitrobenzol*, bij *o*-, *m*- en *p-Chloornitrobenzol*, bij *o*- en *m-Broomnitrobenzol*, bij *o*- en *p-Fluoornitrobenzol*, en bij de 1-2-4-, 1-4-2-, en 1-3-4-*Dichloornitrobenzolen*. Bij de genitreerde *phenolen* liggen de betr. krommen in aanzienlijk sterkere mate uiteen: maar ongetwijfeld wordt dit veroorzaakt door verschillen in struktuur dezer verbindingen, welke in verband staan met het *H*-atoom der *OH*-groep. Want terwijl de onderlinge verschillen bij de gesubstitueerde phenolen zèlve vrij belangrijk zijn, worden deze

reeds veel geringer, wanneer b.v. in de derivaten van meerwaardige phenolen *één* der *OH*-groepen door een oxalkyl-rest vervangen is, zooals in den *Resorcine-monomethylaether* eenerzijds en het *Guajacol* anderzijds; terwijl die verschillen geheel tot die bij de bovengenoemde gesubstitueerde koolwaterstoffen gereduceerd worden, als *alle H* der aanwezige *OH*-groepen veresterd is: tusschen *ortho-*, en *para-Nitroanisol* b.v. is de afwijking reeds veel minder dan bij *ortho-*, en *para-Nitrophenol*, terwijl zij nòg minder bedraagt tusschen de krommen van *Veratrol*, *Resorcinedimethylaether* en *Hydrochinondimethylaether*, bij welke beide laatste isomere derivaten de betr. μ-t-lijnen zelfs geheel en al samenvallen. Wanneer dus tusschen b.v. *para-*, en *ortho-Nitrophenol* zoo veel grootere verschillen bestaan, dan b.v. tusschen de overeenkomstige *anisolen*, dan zou dáárop kunnen wijzen, dat bij de *ortho*-verbinding het innerlijk evenwicht tusschen de molekulen met de struktuur van het pseudo-zuur en tusschen die met de normale struktuur, bijv. veel verder naar de zijde van het pseudo-zuur is gelegen, dan bij de *para*-verbinding; eene omstandigheid, die dan uit de meer onmiddellijke nabijheid van de NO_2-groep en het bewegelijke *H*-atoom der *OH*-groep in het *ortho*-derivaat zou kunnen voortspruiten. Voor de *anisolen*, waarbij er geen bewegelijk *H*-atoom meer is, zou men dan bij beide isomeren eene analoge struktuur moeten aannemen.

Ook zelfs dáár, waar de μ-t-lijnen van zulke isomeren vrij dicht bijeen liggen, openbaart zich toch veelal een duidelijk verschil in de grootte van den temperatuurkoefficient $\frac{\partial \mu}{\partial t}$, welk verschil dus bij de krommen door een steiler of vlakker verloop tot uitdrukking komt.

Behalve bij de *phenolen*, zijn ook grootere verschillen op te merken tusschen de isomere gesubstitueerde *aromatische basen* en tusschen de isomere *kresolen*. Het abnormale verloop van de krommen bij enkele der bedoelde basen, vindt ongetwijfeld ten deele een verklaring in de vrij gemakkelijk intredende veranderingen en ontledingen dezer lichamen bij hoogere temperaturen.

Voorts kan nog worden opgemerkt, dat in de reeks der *halogeennitrobenzolen*, evenals in die der *gehalogeneerde benzolen* zelve, de waarden van μ bij dezelfde temperaturen des te *grooter* zijn, naarmate het atoomgewicht van het halogeen hooger is; een gedrag, dat juist tegengesteld is aan hetgeen bij de gesmolten halogeniden der alkalimetalen werd waargenomen. Een algemeen geldige regel betreffende de relatieve grootte van μ bij *ortho-*, *meta-*, en *para*-monosubstitutieprodukten, kon niet worden gegeven.

Groningen,
Augustus 1915.

Anorganisch Chemisch Laboratorium
der Rijks-Universiteit.

Scheikunde. — De Heer JAEGER biedt, mede namens den Heer JUL. KAHN, eene mededeeling aan: *„Onderzoekingen over de Temperatuur-Coëfficienten der Vrije Moleculaire Oppervlakte-Energie van Vloeistoffen tusschen —80° en 1650° C."* **XIV.** *Metingen aan eene reeks van Aromatische en Heterocyklische Verbindingen.*

§ **1.** In deze verhandeling worden de uitkomsten medegedeeld van de oppervlakte-spanningsmetingen aan de volgende 28 verbindingen, welke nog als aanvulling van de vroegere door ons gepubliceerde onderzoekingen bij aromatische en cyklische verbindingen kunnen beschouwd worden:

1-2-4-*Chloordinitrobenzol*; *para-Dibroombenzol*; *Joodbenzol*; *ortho-Broomtoluol*; *Phenol*; 1-2-4-*Dinitrophenol*; 2-4-6-*Trichloorphenol*; *para-Nitrophenetol*; 2-*Nitro-resorcine*; *Veratrol*; 4-5-*Dinitro-veratrol*; *Kaneelzure Aethylester*; *Anisaldehyde*; *Benzophenon*; 3-4-3′-4′-*Tetrachloorbenzophenon*; 2-4-2′-4′-*Tetrachloorbenzophenondichloride*; *Monomethylaniline*; *Nitrosomethylaniline*; *Diisobutylaniline*; *Diphenylamine*; *Dibenzylamine*; *Azoxybenzol*; *α-Dihydrocampholeenzuur*; *α-Dihydrocampholeenzure Aethylester*; *α-Furfurol*; *Thiopheen*; en *Piperidine*.

De specifieke gewichten werden op de vroeger vermelde wijze bepaald, hetzij dilatometrisch, hetzij pyknometrisch, en bij sommige met behulp der hydrostatische methode. Van enkele dezer verbindingen stond ons eene slechts zóó geringe hoeveelheid ter beschikking, dat de soortelijke gewichtsbepaling onmogelijk was; of wel om andere redenen kon het specifiek gewicht van sommige dezer vloeistoffen niet bepaald worden. Inzonderheid is het de snelle sublimatie van vele dezer hooger smeltende stoffen, — waardoor om de platinadraad van den indompelingskegel heen eene afzetting van vaste stof plaats heeft, — welke eene exakte bepaling der dichtheid onmogelijk maakt.

I.

1-2-4-Chloordinitrobenzol: $C_6H_3Cl_{(1)}(NO_2)_{2(2,4)}$.

Temperatuur in ° C.	Maximale Drukking H in mM. kwikzilver van 0° C.	Maximale Drukking H in Dynes	Oppervlaktespanning χ in Erg per cM².	Specifiek Gewicht $d_{4°}$	Molekulaire Oppervlakte-energie μ in Erg per cM².
60°.4	1.517	2021.3	45.5	1.515	1189.5
76.2	1.428	1954.8	43.9	1.497	1156.8
95	1.416	1884.4	42.2	1.477	1122.1
114	1.343	1791.0	40.4	1.455	1085.0
136	1.278	1703.8	38.3	1.432	1039.6
155.1	1.219	1623.9	36.4	1.412	997.3
175.5	1.158	1544.0	34.5	1.391	954.7
190	1.101	1467.8	32.9	1.378	916.2
204.2	1.057	1408.0	31.5	1.365	882.8

Molekuulgewicht: **202.50.** Straal van de kapillaire buis: 0.04595 cM. Indompelingsdiepte: 0.1 mM.

De verbinding smelt bij 51° C.

Het soortelijk gewicht bij 75° C. was: 1.4982; bij 100° C.: 1.4706; bij 125 C.: 1.4439; bij t° C.: $d_{4°} = 1.5267 - 0.001158\,(t-50°) + 0.0000007\,(t-50°)^2$.

De temperatuurkoëfficient van μ is vrijwel konstant en gelijk aan **2.23** Erg per graad.

II.

para-Dibroombenzol: 1-4-$C_6H_4Br_2$.

Temperatuur in ° C.	Maximale Drukking H in mM. kwikzilver van 0° C.	Maximale Drukking H in Dynes	Oppervlaktespanning χ in Erg per cM².	Specifiek Gewicht $d_{4°}$	Molekulaire Oppervlakte-energie μ in Erg per cM².
94°.8	1.069	1424.9	32.0	1.840	813.4
115	1.008	1345.6	30.3	1.807	779.5
130.1	0.967	1289.2	28.8	1.782	747.8
144.5	0.923	1229.4	27.4	1.756	718.5
168.5	0.850	1133.0	25.2	1.715	671.3
180	0.810	1078.8	23.8	1.694	639.2
194.5	0.757	1009.2	22.3	1.668	605.1
209	0.701	926.6	20.4	1.643	559.2

Molekuulgewicht: **235.79.** Straal van de kapillaire buis: 0.04660 cM. Indompelingsdiepte: 0.1 mM.

Het kookpunt onder atmosferendruk is 216° C.; de stof smelt bij 89° C. Reeds bij betrekkelijk lage temperaturen (130° b.v.) sublimeert de verbinding merkbaar.

Het specifiek gewicht was bij 100° C.: 1.8322; bij 120 C.: 1.8000; bij 140° C.: 1.7683. Bij t° C.: $d_{4°} = 1.8649 - 0.0016475\,(t-80°) - 0.000000625\,(t-80°)^2$.

De wat slingerende temperatuurkoëfficient van μ is tot 195° C. toe, gemiddeld: **2.15** Erg per graad.

Joodbenzol: C_6H_5J.

Temperatuur in ° C.	Maximale Drukking H in mM. kwikzilver van 0° C.	Maximale Drukking H in Dynes	Oppervlaktespanning γ in Erg per cM².	Specifiek Gewicht $d_{4°}$	Molekulaire Oppervlakte-energie μ in Erg per cM³.
— 21°	1.375	1833.1	41.0	1.892	928.7
0	1.314	1751.6	39.1	1.861	895.5
25.4	1.233	1644.5	37.1	1.823	861.4
40.4	1.188	1584.5	35.7	1.801	835.7
54.1	1.144	1524.6	34.4	1.781	811.3
76.1	1.076	1434.7	32.3	1.747	771.6
95.1	1.015	1353.3	30.4	1.716	734.9
117.2	0.944	1260.5	28.2	1.683	690.6
135.1	0.857	1143.4	25.5	1.659	630.5
150.5	0.803	1070.6	23.9	1.637	596.2
176	0.704	938.6	20.7	1.598	524.7

Molekuulgewicht: **203.96.**

Straal van de kapillaire buis: 0.04670 cM.
Indompelingsdiepte: 0.1 mM.

Onder 13 mM. druk kookte de vloeistof konstant bij 79° C.; onder atmosferendruk bij 188°.5 C. Bij verhitting kleurt ze zich spoedig eenigszins. In vast koolzuur en alkohol stolt ze tot eene harde kristalmassa, die bij — 26° C. smelt; (volgens TIMMERMANS bij — 31°.3 C.) Bij 25° C. was $d_{4°} = 1.8230$; bij 50° C.: 1.7852; bij 100° C.: 1.7090. Bij $t°$ kan 't specifiek gewicht berekend worden uit: $d_{4°} = 1\ 8606 - 0.0015\ t - 0.00000016\ t^2$.

De temperatuurkoëfficient van μ neemt met stijgende temperatuur gradueel toe: tusschen — 21° C. en 76° C. is hij gemiddeld: **1.65**; tusschen 76° C. en 150° C.: **2.46**; en boven 150° C.: **2.80** Erg. De μ-t-lijn is dus hol naar de t-as toe.

IV

ortho-Broomtoluol: $CH_{3(1)} . C_6H_4Br_{(2)}$.

Temperatuur in ° C.	Maximale Drnkking H in mM. kwikzilver van 0° C.	Maximale Drnkking H in Dynes	Oppervlaktespanning γ in Erg per cM².	Specifiek Gewicht $d_{4°}$	Molekulaire Oppervlakte-energie μ in Erg. per cM².
— 20°	1.236	1647.8	38.4	1.471	914.6
0	1.177	1569.3	36.5	1.447	878.9
25.8	1.102	1469.2	34.1	1.416	833.1
40	1.052	1402.3	32.5	1.399	800.4
55.5	1.002	1335.5	31.1	1.386	770.7
80	0.923	1231.2	28.6	1.352	720.6
92	0.886	1181.2	27.4	1.338	695.2
115.5	0.814	1085.1	25.1	1.310	645.8
*133.5	0.784	1045.0	23.6	1.288	614.1
*149.5	0.725	966.6	21.8	1.269	573.0
*175	0.634	845.2	18.9	1.239	504.7

Molekuulgewicht: **170.98**

Straal van de kapillaire buis: 0.04792 cM.; bij de met * gemerkte waarnemingen was deze: 0.04670 cM.
Indompelingsdiepte: 0.1 mM.

Onder 765 mM. druk kookt de vloeistof bij 179° C. Bij — 20° wordt ze iets troebel, en kristalliseert bij wat lagere temperatuur tot eene witte kristalmassa, wier smeltpunt bij — 26° C. ligt. Het specifiek gewicht bij 25° C. is: 1.4173; bij 50° C.: 1.3876; bij 75° C.: 1.3578; bij $t°$: $d_{4°} = 1.4470 - 0.00119\ t$.

De temperatuurkoëfficient van μ slingert rondom de middelwaarde van: **2.09** Erg per graad.

V.

Phenol: C_6H_5OH.

Temperatuur in ° C.	Maximale Drukking H in mM. kwikzilver van 0° C.	Maximale Drukking H in Dynes	Oppervlaktespanning χ in Erg per cM².	Specifiek Gewicht $d_{4°}$	Molekulaire Oppervlakteenergie μ in Erg per cM².
41°.2	1.207	1609.4	37.0	1.063	734.6
60.1	1.156	1538.9	35.2	1.043	707.8
82.1	1.090	1453.2	33.3	1.021	679.2
95.1	1.052	1400.8	32.0	1.019	653.5
115	0.980	1306.5	29.9	0.990	622.5
130.5	0.936	1245.6	28.3	0.979	593.6
144.5	0.868	1160.0	26.7	0.964	565.9
166	0.793	1057.2	24.1	0.951	515.4
180.5	0.719	958.6	21.8	0.940	469.8

Molekuulgewicht: **94.05** Straal van de kapillaire buis: 0.04660 cM. Indompelingsdiepte: 0.1 mM.

De verbinding kookt onder 758 mM. druk bij 180°.5 C., het smeltpunt is 41° C. Het specifiek gewicht werd volgens de hydrostatische methode bepaald; bij 7.0° C. was het: 1.0529; bij 75° C.: 1.0272; bij 100° C.: 1.0033. Bij $t°$ C.: $d_{4°} = 1\ 1097 - 0.001208\ t + 0.000^{\circ}0144\ t^2$.

De temperatuurkoëfficient van μ is tusschen 41° en 82° C.: **1.36**; tusschen 82° en 166° C. **1.94** Erg.; daarboven stijgt hij zeer sterk.

VI.

1-2-4-Dinitrophenol: $C_6H_3(OH)_{(1)}(NO_2)_2$

Temperatuur in ° C.	Maximale Drukking H in mM. kwikzilver van 0° C.	Maximale Drukking H in Dynes	Oppervlaktespanning χ in Erg per cM².	Specifiek Gewicht $d_{4°}$	Molekulaire Oppervlakteenergie μ in Erg per cM².
125°.4	1.361	1813.3	41.1	1.426	1049.6
140	1.318	1757.1	39.9	1.411	1026.2
155.1	1.279	1705.5	38.7	1.396	1002.4
170	1.235	1645.9	37.3	1.380	973.7
185.8	1.177	1570.3	35.6	1.363	937.0
200.1	1.142	1511.6	34.2	1.348	906.8
215	1.091	1455.7	32.9	1.333	878.9

Molekuulgewicht: **184,07** Straal van de kapillaire buis: 0.04644 cM. Indompelingsdiepte: 0.1 mM.

De in groote gele kristallen kristalliseerende verbinding smelt bij 114° C. Het soortelijk gewicht bij 120 C. was: 1.4309; bij 140° C: 1.4106; bij 160° C.: 1.3898. Bij $t°$ C.: $d_{4°} = 1.4507 - 0.000962\ (t - 100) - 0.000^{\circ}0062\ (t - 100)^2$. De temperatuurkoëfficient van μ is gemiddeld ongeveer: **1.90** Erg per graad.

VII.

2-4-6-Trichloorphenol: $C_6H_2(OH).Cl_3$.

Temperatuur in ° C.	Maximale Drukking H in mM. kwikzilver van 0° C.	Maximale Drukking H in Dynes	Oppervlaktespanning χ in Erg per cM².	Specifiek Gewicht $d_{4°}$	Molekulaire Oppervlakteenergie μ in Erg per cM².
70°.2	1.202	1600.8	36.3	1.495	941.3
90	1.134	1522.4	34.7	1.466	911.6
109	1.095	1459.3	33.1	1.438	880.8
124.9	1.040	1387.7	31.6	1.414	850.4
140.2	0.998	1328.7	30.0	1.386	818.2
156	0.941	1256.2	28.6	1.360	789.9
170	0.897	1195.9	27.1	1.333	758.5
185.5	0.846	1127.9	25.5	1.308	722.8
196.5	0.803	1070.5	24.1	1.290	689.8

Molekuulgewicht: **197.40.** Straal van de kapillaire buis: 0.04644 cM. Indompelingsdiepte: 0.1 mM.

De verbinding kookt onder 760 mM. druk bij 246° C.; zij smelt bij 69° 5 C. en verdampt sterk bij verhitting boven 't smeltpunt. Boven 196° C. wordt de vloeistof donker van kleur wegens intredende ontleding. Het specifiek gewicht bij 75° C. was: 1.4901; bij 100° C.: 1.4587; bij 125° C.: 1.4294. Bij $t°$ C.: $d_{4°} = 1.5236 - 0.001382\,(t - 50°) - 0.00000168\,(t - 50°)^2$.

De temperatuurkoëfficient van μ wordt met stijgende temperatuur geleidelijk grooter, en wel is hij tusschen 70° en 109° C. ongeveer **1.57** Erg; tusschen 109° en 185°.5 C.: **2.07** Erg; en tusschen 185° en 196°.5 C.: **3.02** Erg per graad.

VIII.

para-Nitrophenetol: $C_6H_4(NO_2)_{(1)}.OC_2H_{5(4)}$.

Temperatuur in ° C.	Maximale Drukking H in mM. kwikzilver van 0° C.	Maximale Drukking H in Dynes	Oppervlaktespanning χ in Erg per cM².	Specifiek Gewicht $d_{4°}$	Molekulaire Oppervlakteenergie μ in Erg per cM².
70°.2	1.164	1549.0	35.3	1.171	963.9
90	1.096	1461.7	33.6	1.152	927.6
107.5	1.051	1401.7	32.2	1.111	910.6
124.5	1.004	1338.9	30.7	1.094	877.2
140	0.964	1284.1	29.3	1.079	844.9
157	0.914	1218.7	27.9	1.063	812.6
170	0.871	1162.9	26.7	1.051	784.0
185.6	0.840	1119.9	25.4	1.036	752.6
201	0.785	1048.8	24.1	1.020	721.5
220	0.747	994.2	22.6	1.002	684.6

Molekuulgewicht: **167.08.** Straal van de kapillaire buis: 0.04644 cM. Indompelingsdiepte: 0.1 mM.

De fraai gekristalliseerde stof smelt bij 60° C.; onder atmosferendruk kookt zij bij 283° C. Het specifiek gewicht bij 75° C. is: 1.1416; bij 100° C.: 1.1176; bij 125° C.: 1.0937. Bij $t°$ C.: $d_{4°} = 1.1656 - 0.00096\,(t - 50°)$.

De temperatuurkoëfficient van μ is konstant, en **2.0** Erg per graad.

IX

Veratrol: $C_6H_4(OCH_3)_{2\,(1,2)}$.

Temperatuur in ° C.	Maximale Drukking H in mM kwikzilver van 0° C.	Maximale Drukking H in Dynes	Oppervlaktespanning χ in Erg per cM².	Specifiek Gewicht $d_{4°}$	Molekulaire Oppervlakteenergie μ in Erg per cM².
* 0°	1.345	1793.7	42.5	1.105	1062.4
29.9	1.209	1611.8	37.7	1.077	958.6
47.3	1.143	1524.0	35.6	1.059	915.4
64.5	1.083	1444.2	33.7	1.044	874.9
81.2	1.026	1367.9	31.9	1.029	836.2
104.5	0.945	1260.2	29.3	1.009	778.2
124.8	0.879	1172.3	27.2	0.989	732.1
151.5	0.795	1058.2	24.4	0.967	666.6
178	0.719	958.8	22.1	0.943	614.0
196	0.678	904.3	20.8	0.928	584.1

Molekuulgewicht: **138.1**

Straal van de kapillaire buis: 0.04777 cM.; bij de met * gemerkte waarnemingen was deze: 0.04°39 cM.
Indompelingsdiepte: 0.1 mM.

Bij 759 mM. ligt 't kookpunt bij 206° C. In een koudmakend mengsel stolt de verbinding spoedig, en smelt dan weer bij + 22° C. Bij het kookpunt zal χ de waarde: 19.9 Erg per cM². moeten bezitten. Bij 25° C. is het specifiek gewicht: 1.0812; bij 50° C.: 1.0570; bij 75° C.: 1.0325; bij $t°$ in 't algemeen: $d_{4°} = 1.1051 - 0.00095\,t - 0.00000024\,t^2$.

De temperatuurkoëfficient van χ is in 't begin zeer groot; tusschen 0° en 30°: **3.47** Erg. Daarna, tot 150° C. vrijwel konstant: 2.39 Erg; vervolgens daalt hij: **1.98** Erg tot 180°, en **1.66** Erg tot 260° C.

X

4-5-Dinitro-Veratrol: $CH_3O.C_6H_2(NO_2)_2.OCH_3$.

Temperatuur in 0° C.	Maximale Drukking H in mM. kwikzilver van 0° C.	Maximale Drukking H in Dynes	Oppervlaktespanning χ in Erg per cM².	Specifiek Gewicht $d_{4°}$	Moleculaire Oppervlakteenergie μ in Erg per cM².
130.8°	1.349	1798.3	41.0	1.326	1268.0
144.5	1.307	1742.5	39.7	1.312	1236.5
167.2	1.236	1648.0	37.5	1.287	1183.1
182	1.178	1570.8	35.7	1.270	1136.3
194.5	1.125	1499.3	34.0	1.251	1093.1
208	1.042	1389.2	31.5	1.241	1018.2

Molekuulgewicht: **228.06.**

Straal van de kapillaire buis: 0.04660 cM.
Indompelingsdiepte: 0.1 mM.

De verbinding, welke uit chloroform of aethylacetaat in lange, gele naalden kristalliseert, smelt scherp bij 130°.5 C. Bij verhitten op ca. 160° wordt ze echter allengs bruin gekleurd.

Het specifiek gewicht is bij 140° C.: 1.3164; bij 160° C.: 1.2948: en bij 180° C.: 1.2726. Bij $t°$ C.: $d_{4°} = 1.3374 - 0.001035\,(t - 120°) - 0.00000075\,(t - 120°)^2$.

De temperatuurkoëfficient van μ stijgt snel met de temperatuur, tusschen 150° en 167° is hij: **2.32** Erg; tusschen 167° en 182°: **3.17** Erg; tusschen 182° en 194° C.: **3.45** Erg; boven 198° wordt hij snel grooter, tot ca. **5.5** Erg bij 208° C., hetgeen wijst op eene beginnende ontleding der stof.

XI.

Kaneelzure Aethylester: $C_6H_5 . CH : CH . COO(C_2H_5)$.

Temperatuur in ° C.	Maximale Drukking H		Oppervlakte-spanning χ in Erg per cM².	Specifiek Gewicht $d_{4°}$	Molekulaire Oppervlakte-energie μ in Erg per cM².
	in mM. kwik-zilver van 0° C.	in Dynes			
25.7°	1.164	1552.6	36.5	1.045	1113.6
40.5	1.111	1481.5	34.8	1.032	1070.7
55.8	1.064	1418.5	33.3	1.018	1033.8
80	0.994	1325.2	31.0	0.997	975.9
92	0.956	1274.5	29.8	0.987	944.4
116.5	0.883	1176.9	27.5	0.966	884.1
*136	0.854	1139.2	26.0	0.953	843.5
*149.5	0.819	1092.1	24.9	0.941	814.6
*176	0.732	976.4	22.2	0.922	736.3
*194.8	0.694	925.0	21.0	0.909	703.1

Molekuulgewicht: **176.1.** Straal van de kapillaire buis: 0.04792 cM.; bij de met * gemerkte waarnemingen was deze: 0.04670 cM. Indompelingsdiepte: 0.1 mM.

Bij 755 mM. druk is 't kookpunt der vloeistof: 269° C.; bij 21 mM. is het: 158° C. Zij wordt bij afkoeling spoedig vast en smelt dan bij + 6°.5 C. De snellere ombuiging der χ-t-lijn boven 149° schijnt op eene beginnende ontleding te wijzen. Het specifiek gewicht bij 25° C. is: 1.0457; bij 50° C.; 1.0234; bij 75° C.: 1.0018; in 't algemeen bij $t°$: $d_{4°} = 1.0687 - 0.000934\, t + 0.00000056\, t^2$.

De temperatuurkoëfficient van μ slingert op wat onregelmatige wijze rondom de waarde: **2.41**, welke dus vrij aanzienlijk is.

XII.

Anisaldehyde: $CH_3O_{(1)} . C_6H_4 . COH_{(4)}$.

Temperatuur in ° C.	Maximale Drukking H		Oppervlakte-spanning χ in Erg per cM².	Specifiek Gewicht $d_{4°}$	Molekulaire Oppervlakte-energie μ in Erg per cM².
	in mM. kwik-zilver van 0° C.	in Dynes			
0°	1.489	1984.7	44.9	1.142	1087.2
24.5	1.386	1847.8	41.8	1.120	1025.4
31.5	1.364	1818.9	40.9	1.114	1006.9
46.5	1.299	1741.1	39.5	1.101	980.1
61	1.268	1682.9	38.0	1.088	950.3
74.2	1.205	1609.3	36.5	1.077	919.0
90.3	1.159	1545.8	34.8	1.063	883.9
101	1.132	1506.8	33.7	1.054	860.8
124	1.052	1400.8	31.3	1.030	811.9
140.2	0.996	1327.8	29.8	1.022	777.0
154.2	0.946	1262.3	28.4	1.009	746.9
175	0.882	1177.6	26.5	0.993	704.3
194.1	0.822	1095.7	24.5	0.977	658.3
210	0.770	1027.2	22.9	0.963	621.2

Molekuulgewicht: **136.07.** Straal van de kapillaire buis: 0.04595 cM. Indompelingsdiepte: 0.1 mM.

Het aldehyde kookt onder 751 mM. druk bij 246°; bij —12° ongeveer wordt het vast, en smelt dan bij + 2°.5 C., volgens WALDEN bij —2° C. Het specifiek gewicht bij 25° C. is: 1.1199; bij 50° C.: 1.0980; bij 75° C.: 1.0764. In 't algemeen bij $t°$: $d_{4°} = 1.1421 - 0.000894\, t + 0.00000024\, t^2$. De temperatuurkoëfficient van μ slingert om de middelwaarde: **2.06** Erg per graad.

XIII.

Benzophenon: $C_6H_5 . CO . C_6H_5$.

Temperatuur in ° C.	Maximale Drukking H		Oppervlakte-spanning χ in Erg per cM².	Specifiek Gewicht $d_4°$	Molekulaire Oppervlakte-energie μ in Erg per cM².
	in mM. kwik-zilver van 0° C.	in Dynes			
50°.3	1.397	1862.5	40.0	1.087	1215.5
65	1.341	1787.9	38.4	1.075	1175.5
75	1.317	1755.9	37.7	1.067	1160.0
91	1.255	1673.5	35.9	1.055	1112.8
104.1	1.214	1618.6	34.7	1.039	1086.7
121	1.165	1558.7	33.2	1.028	1047.1
130.5	1.138	1518.0	32.5	1.021	1029.7
151	1.076	1435.7	30.7	1.003	984.3
171.8	1.015	1349.9	28.9	0.985	937.8
184.3	0.977	1303.1	27.8	0.973	909.5
200	0.925	1234.5	26.3	0.960	868.1

Molekuulgewicht: **182.08.** Straal van de kapillaire buis: 0.04374 cM. Indompelingsdiepte: 0.1 mM.

De stof werd meermalen uit alkohol omgekristalliseerd; zij smelt bij 48°.5 C. terwijl haar metastabiele vorm bij 26°.5 C. vloeibaar wordt. Het kookpunt onder atmosferendruk is 305° C. Het specifiek gewicht bij 50° C. is: $d_4° = 1.0869$; bij 75° C.: $d_4° = 1.0669$; bij 100° C.: 1.0464. Bij $t°$ C.: $d_4° = 1.1064 - 0.00077 (t - 25°) - 0.0000004 (t - 25°)^2$.

De temperatuurkoëfficient van μ is gemiddeld: **2.27** Erg per graad.

XIV.

3-4-3′-4′-Tetrachloorbenzophenon: $C_6H_3Cl_2 . CO . C_6H_3Cl_2$.

Temperatuur in ° C.	Maximale Drukking H		Oppervlakte-spanning χ in Erg per cM².
	in mM. kwik-zilver van 0° C.	in Dynes	
154°	1.134	1511.7	35.1
170	1.090	1453.1	33.7
186.5	1.037	1382.4	32.1
201.8	0.993	1323.6	30.7
220	0.948	1263.7	29.3

Molekuulgewicht: **319.88.** Straal van de kapillaire buis: 0.04644 cM. Indompelingsdiepte: 0.1 mM.

De kleurlooze, fraai gekristalliseerde stof smelt bij 142° C.

Er was te weinig der stof aanwezig, om het soortelijk gewicht der vloeistof behoorlijk te kunnen bepalen.

XV.

2-4-2'-4'-Tetrachloorbenzophenondichloride: $C_6H_3Cl_2 . CCl_2 . C_6H_3Cl_2$.

Temperatuur in ° C.	Maximale Drukking H in mM. kwikzilver van 0° C.	Maximale Drukking H in Dynes	Oppervlaktespanning χ in Erg per cM².	Specifiek Gewicht $d_{4°}$	Molekulaire Oppervlakte-energie μ in Erg per cM².
156°	1.037	1382.5	31.2	1.442	1270.7
170	1.002	1358.7	30.6	1.429	1253.8
185.5	0.994	1325.2	29.9	1.415	1233.2
199.2	0.969	1291.9	29.1	1.401	1208.2
218	0.943	1253.2	27.9	1.390	1164.5

Molekuulgewicht: **374.80.** Straal van de kapillaire buis 0.04644 cM. Indompelingsdiepte: 0.1 mM.

De verbinding werd in fraaie, kleurlooze kristallen verkregen, die bij 140° C. smelten. Bij 145° C. is het soortelijk gewicht: 1.4523; bij 165° C.: 1.4336; bij 185° C.: 1.4146. Bij $t°$ C.: $d_{4°} = 1.4570 - 0.0009425\,(t - 140°)$.

De temperatuurkoëfficient van μ neemt vrij snel met stijgende temperatuur toe: tusschen 156° en 170° C.: **1.21** Erg; tusschen 170° en 185° C.: **1.33** Erg; tusschen 185° en 199° C.: **1.82** Erg; en tusschen 199° en 218° C.: **2.32** Erg per graad.

XVI.

Monomethylaniline: $C_6H_5 . NH(CH_3)$.

Temperatuur in ° C.	Maximale Drukking H in mM. kwikzilver van 0° C.	Maximale Drukking H in Dynes	Oppervlaktespanning χ in Erg per cM².	Specifiek Gewicht $d_{4°}$	Molekulaire Oppervlakte-energie μ in Erg per cM².
*—18°	1.332	1775.8	42.2	1.033	931.2
* 0	1.268	1690.5	40.1	1.015	895.3
29.8	1.174	1565.8	36.7	0.985	835.9
49.3	1.106	1474.5	34.6	0.965	799.0
65	1.058	1410.9	33.0	0.952	768.9
80.9	1.005	1339.8	31.3	0.936	737.6
104.5	0.934	1245.2	29.0	0.915	693.8
122	0.879	1172.3	27.3	0.899	660.9
152	0.791	1055.0	24.5	0.872	605.3
178.8	0.713	950.4	22.0	0.850	552.9
195	0.672	895.9	20.7	0.837	525.6

Molekuulgewicht: **107.08** Straal van de kapillaire buis: 0.04777 cM.; bij de met * gemerkte waarnemingen was deze: 0.04839 cM. Indompelingsdiepte: 0.1 mM.

Het monomethylaniline kookt konstant bij 195°.5 C. en 759 mM. Na sterke onderkoeling wordt het vast, en smelt dan bij −57° C. Het specifiek gewicht bij 25° C is: 0.9898; bij 50° C.: 0.9656; bij 75° C.: 0.9420; bij $t°$ C.: $d_{4°} = 1.0146 - 0.001004\,t + 0.00000048\,t^2$.

De temperatuurkoëfficient van μ is vrijwel konstant, en gemiddeld: **1.90** Erg per graad.

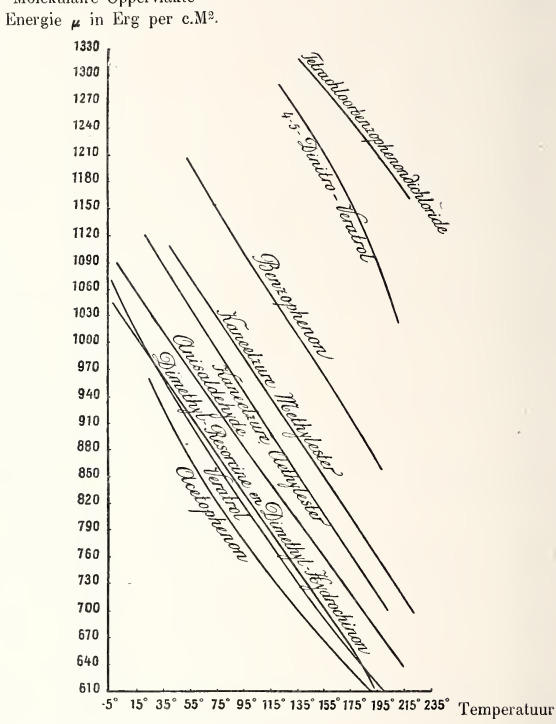

Molekulaire Oppervlakte-
Energie μ in Erg per c.M².
1330
1300
1270
1240
1210
1180
1150
1120
1090
1060
1030
1000
970
940
910
880
850
820
790
760
730
700
670
640
610
-5° 15° 35° 55° 75° 95° 115° 135° 155° 175° 195° 215° 235°
Temperatuur
Tetrachloorbenzophenondichloride
4-5-Dinitro-Veratrol
Benzophenon
Kaneelzure Methylester
Kaneelzure Aethylester
Anisaldehyde
Dimethyl-Resorcine en Dimethyl-Hydrochinon
Veratrol
Acetophenon

Fig. 1.

XVII

para-Nitro-Monomethylaniline: $C_6H_4.(NHCH_3)(1).NO_2(4)$.

Temperatuur in ° C.	Maximale Drukking H in mM. kwikzilver van 0° C.	Maximale Drukking H in Dynes	Oppervlaktespanning γ in Erg per cM².	Specifiek Gewicht $d_4°$	Molekulaire Oppervlakteenergie μ in Erg per cM².
155.2°	1.525	2032.7	46.3	1.201	1167.5
170	1.469	1958.2	45.2	1.189	1147.5
186	1.440	1919.7	43.7	1.175	1117.5
199	1.373	1830.3	41.5	1.165	1070.5
210	1.324	1765.7	40.1	1.156	1037.2

Molekuulgewicht: **152.08**

Straal van de kapillaire buis: 0.04644 cM.
Indompelingsdiepte: 0.1 mM.

De gele kristallen, welke een fraai violetten weerschijn hebben, smelten bij 152° C. Boven 190° werd de vloeistof allengs donkerder gekleurd, zoodat de metingen weldra gestaakt werden.

Het specifiek gewicht bij 160° was: 1.1968; bij 180° C.: 1.1807; bij 200° C.: 1.1643; bij t° C.: $d_4° = 1.2049 - 0.0008125\,(t - 150)$. De temperatuurkoëfficient van μ stijgt abnormaal snel met klimmende temperatuur: van **1.3** Erg bij. 155° C. tot **3.3** Erg bij 210° C. Blijkbaar is hier de ontleding der stof de oorzaak van het verschijnsel.

XVIII

Nitrosomethylaniline: $C_6H_5.N(NO)CH_3$.

Temperatuur in 0° C.	Maximale Drukking H in mM. kwikzilver van 0° C.	Maximale Drukking H in Dynes	Oppervlaktespanning γ in Erg per cM².	Specifiek Gewicht $d_4°$	Molekulaire Oppervlakteenergie μ in Erg per cM².
* 0°	1.439	1919.1	45.7	1.143	1106.0
* 30.4	1.356	1808.1	43.0	1.117	1056.8
46.9	1.314	1752.4	41.4	1.099	1028.5
58.6	1.280	1707.0	40.3	1.092	1005.4
85.9	1.190	1587.1	37.5	1.068	949.6
103.3	1.132	1508.6	35.6	1.054	909.4
117.6	1.079	1438.3	33.9	1.041	873.2
127.4	1.048	1397.0	32.9	1.033	851.8

Molekuulgewicht: **136.08**

Straal van de kapillaire buis: 0.04839 cM.; bij de met * gemerkte waarnemingen was deze: 0.04867 cM.
Indompelingsdiepte: 0.1 mM.

De base kookte konstant bij 128° C. en 760 mM. druk; in een mengsel van zout en ijs wordt ze vast, en smelt dan bij + 13° C. Boven 125° C. wordt de vloeistof allengs bruin door intredende ontleding.

Het soortelijk gewicht bij 25° C was: 1.1213; bij 50° C.: 1.0995; bij 75° C.: 1.0779. Bij t° C.: $d_4° = 1.1430 - 0.000868\,t$.

In het begin stijgt de temperatuurkoëfficient van μ met klimmende temperatuur eerst van **1.63** Erg bij 0° C. tot **1.99** Erg bij 30° C.; vervolgens blijft hij vrijwel konstant op **2.27** Erg per graad.

XIX.

Diïsobutylaniline: $C_6H_5 . N[CH_2 . CH(CH_3)_2]_2$.

Temperatuur in ° C.	Maximale Drukking H in mM. kwikzilver van 0° C.	Maximale Drukking H in Dynes	Oppervlaktespanning χ in Erg per cM².	Specifiek Gewicht $d_{4°}$	Molekulaire Oppervlakte-energie μ in Erg per cM².
—18°	(1.118)	(1490.0)	(37.0)	0.949	(1332.6)
0	1.049	1398.1	32.8	0.932	1195.6
26	0.959	1278.5	29.9	0.909	1108.2
40.7	0.908	1210.3	28.3	0.899	1056.7
55.7	0.864	1151.9	26.9	0.885	1015.0
80.2	0.800	1066.6	24.8	0.866	949.3
92.5	0.700	1026.7	23.9	0.860	919.1
115.5	0.711	947.4	22.1	0.847	858.6
*135.3	0.678	903.6	20.5	0.836	803.4
*149.2	0.642	856.6	19.4	0.832	762.7
*175.9	0.577	769.2	17.4	0.823	689.1
*195.8	0.530	706.6	15.9	0.818	632.2

Molekuulgewicht: **205.11.**

Straal van de kapillaire buis: 0.04792 cM.; bij de met * gemerkte waarnemingen was $R = 0.04670$ cM.
Indompelingsdiepte: 0.1 mM.

De base, die onder 21 mM druk bij 146° C. kookt, blijft tot —20° vloeibaar; ze is dan zeer viskeus, en wordt bij — 79° tot een harde glasmassa, die echter niet kristalliseert. Bij atmosferendruk zou de vloeistof bij 250° C. koken. Het specifiek gewicht bij 25° C. was: 0.9099; bij 50°: 0.8901; bij 75° C.: 0.8725. In 't algemeen bij $t°$: $d_{4°} = 0.9319 - 0\,000924\,t + 0.00000176\,t^2$.

De temperatuurkoëfficient van μ is tot 41° ongeveer **3.43** Erg; later vrij konstant: **2.73.** Hij blijft dus aanzienlijk, ook bij hoogere temperaturen.

XX.

Diphenylamine: $(C_6H_5)_2 NH$.

Temperatuur in ° C.	Maximale Drukking H in mM. kwikzilver van 0° C.	Maximale Drukking H in Dynes	Oppervlaktespanning χ in Erg per cM².	Specifiek Gewicht $d_{4°}$	Molekulaire Oppervlakte-energie μ in Erg per cM².
60.5°	1.284	1710.7	38.6	1.054	1143.3
76.8	1.230	1639.5	37.0	1.039	1106.4
95	1.171	1570.4	35.2	1.025	1062.1
114.2	1.103	1472.8	33.4	1.010	1017.8
136	1.041	1389.4	31.4	0.993	967.7
155	0.991	1321.2	29.7	0.980	923.4

Molekuulgewicht: **169.89.**

Straal van de kapillaire buis: 0.04595 cM.
Indompelingsdiepte: 0.1 mM.

De stof kookt onder 22 mM. druk bij 179° C.; zij smelt bij 54° C. Boven 150° wordt de vloeistof spoedig donker gekleurd, zoodat de metingen werden gestaakt. Het soortelijk gewicht was bij 75° C.: 1.0412; bij 100° C.: 1.0210; bij 125° C.: 1.0022. In het algemeen bij $t°$ C.: $d_{4°} = 1.0628 - 0.000892\,(t - 50°) + 0.00000112\,(t - 50°)^2$.

De temperatuurkoëfficient van μ is konstant, en **2.31** Erg per graad.

Dibenzylamine: $(C_6H_5\,CH_2)_2\,NH$.

Temperatuur in ° C.	Maximale Drukking H in mM. kwikzilver van 0° C.	Maximale Drukking H in Dynes	Oppervlaktespanning γ in Erg per cM².	Specifiek Gewicht $d_{4°}$	Molekulaire Oppervlakteenergie μ in Erg per cM².
—18.5°	1.413	1883.6	43.3	1.060	1410.6
0	1.340	1787.8	41.1	1.045	1351.7
25.1	1.254	1683.5	38.5	1.024	1283.5
41.5	1.204	1603.9	36.7	1.011	1234.0
56	1.158	1543.7	35.4	0.999	1199.6
71	1.117	1489.2	34.1	0.988	1164.3
84.8	1.071	1437.3	33.1	0.977	1138.4
100	1.039	1385.1	31.7	0.963	1101.0
*116	1.026	1367.9	30.3	0.950	1061.9
*130.5	0.977	1305.1	28.9	0.938	1021.5
*146	0.931	1242.6	27.5	0.925	981.1
*162.5	0.900	1200.9	26.2	0.912	943.6
*176	0.853	1135.9	24.9	0.901	904.0
*196.8	0.803	1069.2	23.4	0.884	860.4
*209.5	0.772	1024.6	22.4	0.873	830.6
*228	0.713	949.4	20.7	0.858	776.4

Molekuulgewicht: **197.10.** Straal van de kapillaire buis: 0.04676 cM.; bij de met * gemerkte waarnemingen was deze: 0.04529 cM. Indompelingsdiepte: 0.1 mM.

Het amine kookt onder 19 mM. druk konstant bij 186° C. Bij —70° C. wordt het tot eene doorzichtige glasachtige massa, doch kristalliseert niet. Het specifiek gewicht werd volumetrisch bepaald; bij 0° C. was het 1.045; bij 25° C.: 1.024; bij 50° C.: 1.004. In het algemeen bij t° C.: $d_{4°} = 1.045 - 0.00082\,t$. De temperatuurkoëfficient van μ is gemiddeld: **2.53** Erg per graad Celsius.

Azoxybenzol: $C_6H_5\,.\,N_2O\,.\,C_6H_5$.

Temperatuur in ° C.	Maximale Drukking H in mM. kwikzilver van 0° C.	Maximale Drukking H in Dynes	Oppervlaktespanning γ in Erg per cM².	Specifiek Gewicht $d_{4°}$	Molekulaire Oppervlakteenergie μ in Erg per cM².
55.8°	1.296	1725.4	39.3	1.133	1228.8
70.6	1.257	1676.0	38.3	1.121	1206.1
85	1.219	1625.2	37.1	1.110	1176.0
100	1.181	1579.9	35.9	1.098	1146.3
*115	1.180	1572.0	34.7	1.087	1115.4
*130.5	1.139	1519.0	33.5	1.074	1085.5
*145.5	1.085	1448.8	32.1	1.063	1047.3
*162	1.050	1400.0	30.8	1.050	1013.2
*176	1.017	1355.4	29.7	1.039	983.9
*196.9	0.950	1265.5	27.7	1.022	927.7
*211	0.906	1210.1	26.6	1.011	897.3
*226	0.833	1110.5	24.2	1.000	822.4

Molekuulgewicht: **198.1.** Straal van de kapillaire buis: 0.04676 cM.; bij de met * gemerkte waarnemingen was deze: 0.04529 cM. Indompelingsdiepte: 0.1 mM.

De verbinding smelt bij 36° C. tot eene lichtgele vloeistof. Het soortelijk gewicht was bij 50° C.: 1.1373; bij 75° C.: 1.1177; bij 100° C.: 1.0982. In het algemeen bij t° C.: $d_{4°} = 1.1764 - 0.000782\,t$. De temperatuurkoëfficient van μ neemt met stijgende temperatuur allengs toe: tusschen 56° en 71° C. is hij: **1.53** Erg; tusschen 71° en 100° C.: **1.96** Erg; tusschen 100° C. en 162° C.: **2.16** Erg; tusschen 162° en 211° C.: **2.31** Erg; en boven 211° C. snel stijgend tot ca. **4.98** Erg bij 226° C., blijkbaar als gevolg eener beginnende ontleding.

α-Dihydrocampholeenzuur: $C_5H_6(CH_3)_3.CH_2.COOH$

Temperatuur in ° C.	Maximale Drukking H		Oppervlaktespanning χ in Erg per cM².
	in mM. kwikzilver van 0° C.	in Dynes	
— 21°	(1.752)	(2335.8)	(54.4)
0	1.102	1468.9	34.3
25	1.008	1344.7	31.4
40.3	0.960	1280.5	29.9
54.1	0.915	1220.5	28.5
75.5	0.861	1147.5	26.8
95	0.813	1083.8	25.3
115	0.758	1010.7	23.6
134.3	0.723	963.6	22.5
150.5	0.684	912.2	21.3
175.5	0·636	847.9	19.8
195.3	0.607	809.4	18.9

Molekuulgewicht: **170.14.** Straal van de kapillaire buis: 0.04670 cM. Indompelingsdiepte: 0.1 mM.

De vloeistof wordt bij — 79° tot een glasachtige massa, doch kristalliseert niet. Ook bij — 20° en 0° C. is ze reeds zeer viskeus.

De hoeveelheid der vloeistof was te gering, om het specifiek gewicht te kunnen bepalen.

α-Dihydrocampholeenzure Aethylester: $C_5H_6(CH_3)_3 . CH_2 . COOC_2H_5$.

Temperatuur in ° C.	Maximale Drukking H		Oppervlaktespanning χ in Erg per cM².	Specifiek Gewicht $d_4°$	Molekulaire Oppervlakteenergie μ in Erg per cM².
	in mM. kwikzilver van 0 C.	in Dynes			
— 21°	1.020	1359.9	31.0	0.961	1082.0
0	0.964	1284.8	29.3	0.945	1034.2
25.3	0.893	1190.6	27.1	0.924	971.0
40.4	0.859	1145.2	26.0	0.912	939.8
54.1	0.822	1095.9	24.9	0.901	907.3
75.5	0.768	1023.9	23.2	0.884	856.2
95.5	0.714	951.9	21.5	0.869	802.5
115.2	0.673	896.2	20.2	0.852	764.0
134.8	0.620	826.5	18.6	0.837	711.9
153	0.577	769.2	17.3	0.822	670.2
176.1	0.517	689.5	15.4	0.804	605.4
194	0.456	607.9	13.5	0.789	537.4

Molekuulgewicht: **198.18** Straal van de kapillaire buis: 0.04670 cM. Indompelingsdiepte: 0.1 mM.

Onder 20 mM. druk kookte de kleurlooze vloeistof bij 147° C. Zij wordt bij — 79° C. troebel en zeer viskeus, doch kristalliseert daarbij niet.

Het specifiek gewicht bij 0° C. is: 0.9445; bij 25° C.: 0.9250; bij 50° C.: 0.9045. Bij $t°$ C.: $d_4° = 0.9445 - 0.0008\,t$.

Tot 176° C. toe is de temperatuurkoëfficient van μ vrijwel konstant, en gemiddeld **2.46** Erg per graad.

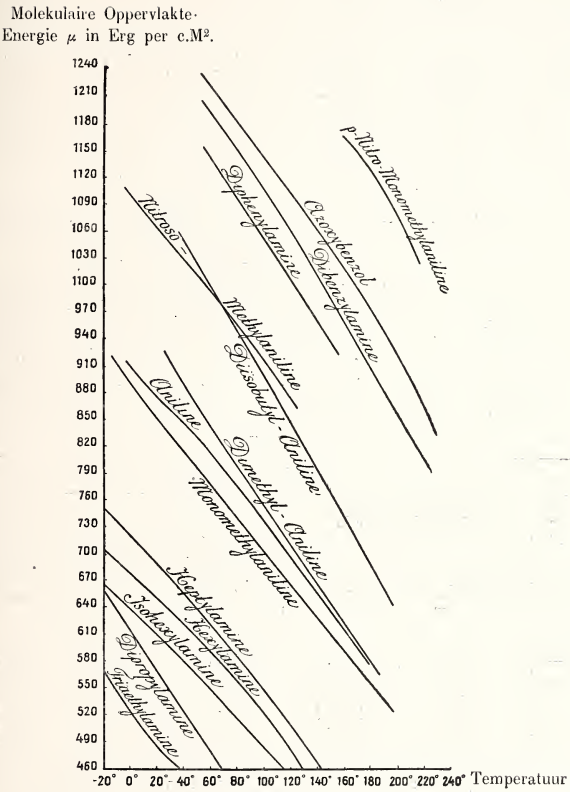

Molekulaire Oppervlakte-
Energie μ in Erg per c.M².
1240
1210
1180
1150
1120
1090
1060
1030
1100
970
940
910
880
850
820
790
760
730
700
670
640
610
580
550
520
490
460
-20° 0° 20° 40° 60° 80° 100° 120° 140° 160° 180 200° 220° 240°
Temperatuur
p-Nitro-Monomethylaniline
Azoxybenzol
Dibenzylamine
Diphenylamine
Nitroso
Methylaniline
Diisobutyl-Aniline
Aniline
Dimethyl-Aniline
Monomethylaniline
Heptylamine
Hexylamine
Isohexylamine
Dipropylamine
Triethylamine

Fig. 2.

XXV.

Furfurol: α-$C_4H_3O.C_O^H$.

Temperatuur in ° C.	Maximale Drukking H in mM. kwikzilver van 0° C.	Maximale Drukking H in Dynes	Oppervlaktespanning χ in Erg per cM².	Specifiek Gewicht $d_{4°}$	Molekulaire Oppervlakteenergie μ in Erg per cM².
*—22°	1.437	1915.8	45.7	1.211	921.8
* 0	1.368	1824.5	43.5	1.185	869.8
29.9	1.289	1719.3	40.7	1.151	806.3
46.8	1.214	1618.5	38.3	1.133	745.2
58.3	1.171	1561.2	37.0	1.119	713.9
86.5	1.072	1429.0	33.8	1.089	645.4
102.3	1.017	1355.5	32.0	1.074	599.3
117.7	0.961	1281.2	30.2	1.060	557.4

Molekuulgewicht: **96.03.**

Straal van de kapillaire buis: 0.04839 cM.; bij de met * gemerkte waarnemingen was deze 0.04867 cM.
Indompelingsdiepte: 0.1 mM.

De vloeistof kookt bij 162° en 761 mM. De stof kristalliseert in een bad van vast koolzuur en alkohol, en smelt dan weer bij —31° C. Boven 100° oxydeert zich de vloeistof snel, en wordt dan allengs donkerbruin. Bij 't kookpunt zou χ cirka 25.4 Erg per cM². moeten zijn. Bij 25° C. is het specifiek gewicht: 1.1563; bij 50° C.: 1.1287; bij 75° C.: 1.1023; bij t° C.: $d_{4°} = 1.1851 - 0.001176\,t + 0.00000096\,t^2$.

De temperatuurkoëfficient van μ is vrijwel konstant; de middelwaarde is: **2.70** Erg per graad, en dus vrij hoog.

XXVI.

Thiophen: C_4H_4S.

Temperatuur in ° C.	Maximale drukking H in mM. kwikzilver van 0° C.	Maximale drukking H in Dynes	Oppervlaktespanning χ in Erg per cM².	Specifiek Gewicht d_0	Molekulaire Oppervlakteenergie μ in Erg per cM².
*—19°	1.134	1512.3	36.0	1.110	644.6
* 0	1.057	1409.5	33.5	1.087	608.3
29.9	0.939	1252.3	29.5	1.051	547.8
47.3	0.874	1165.5	27.4	1.032	515.1
58.7	0.834	1111.8	26.1	1.006	499.0
87	0.732	975.4	22.8	0.987	441.5

Molekuulgewicht: **84.10.**

Straal van de kapillaire buis: 0.04839 cM.; bij de met * gemerkte waarnemingen was deze: 0.04867 cM.
Indompelingsdiepte: 0.1 mM.

De vloeistof kookte konstant bij 87° C. en 770 mM. druk. In een bad van vast koolzuur en alkohol wordt de stof vast, en smelt dan bij —29°.8 C. volgens Tsakalotos bij —37° C. Bij 't kookpunt is de waarde van χ: **22.8** Erg per cM².

Bij 0° C. is het soortelijk gewicht: 1.0873; bij 25° C.: 1.0573; bij 50° C.: 1.0285; bij t° C.: $d_{4°} = 1.0873 - 0.001224\,t + 0.00000096\,t^2$.

De temperatuurkoëfficient van μ is vrijwel konstant en gemiddeld: **1.90** Erg per graad.

XXVII

Piperidine: $C_5H_{10} > NH$.

Temperatuur in ° C.	Maximale Drukking H in mM. kwikzilver van 0° C.	Maximale Drukking H in Dynes	Oppervlaktespanning χ in Erg per cM².	Specifiek Gewicht d_{4°	Molekulaire Oppervlakte-energie μ in Erg per cM².
* — 19°	1.041	1388.6	32.8	0.900	680.8
* 0	0.973	1297.7	30.6	0.882	643.7
29.4	0.876	1168.0	27.1	0.855	582.0
48	0.813	1084.3	25.1	0.838	546.3
64.5	0.753	1004.8	23.2	0.823	511.1
80.9	0.703	937.8	21.6	0.808	481.7
104.5	0.628	837.4	19.2	0.786	436.2

Molekuulgewicht : **85.10** Straal van de kapillaire buis: 0.04777 cM.; bij de met * gemerkte waarnemingen was hij: 0.04839 cM.
Indompelingsdiepte: 0.1 mM.

De base kookt bij 108° C. en 760 mM. druk. Zij kristalliseert bij sterke afkoeling en smelt daarna bij — 9° C.; volgens Mascarelli bij — 13° C. Bij 't kookpunt is χ circa 19.7 Erg cM². Het soortelijk gewicht bij 0° C. is: 0.8820; bij 25° C.: 0.8586; bij 50° C.: 0.8359. Bij t° C.: $d_{4^\circ} = 0.8821 - 0.00092\ t$.

De temperatuurkoëfficient van μ is goed konstant; zijn waarde kan op **1.98** Erg per graad gesteld worden.

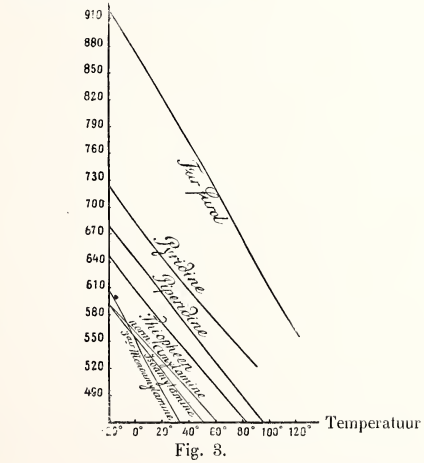


Fig. 3.

§ 3. In verband met deze gegevens kan het volgende opgemerkt worden.

De vervanging van het bromium in broombenzol door jodium, doet bij dezelfde temperatuur de waarde van μ stijgen, evenals dat vroeger bij het vervangen van *Cl* door *Br* werd gevonden; een gedrag, dat juist tegengesteld is aan dat, wat in het geval van de gesmolten halogeniden der alkali-metalen werd waargenomen. In overeenstemming met wat vroeger gevonden werd, doet de vervanging van *H* in de benzolkern door CH_3, de waarde van μ stijgen (*broombenzol* en *o-broomtoluol*), en hetzelfde geldt óók voor de vervanging van *H* door de NO_2-groep, door *halogenen* of door de *azoxy*-groep; in het algemeen door substitutie van *H*, door uit sterk elektronegatieve elementen opgebouwde radikalen. Dit schijnen algemeene regels te zijn. Iets dergelijks treedt op, wanneer aromatische koolwaterstof-radikalen de *H* vervangen: bij vergelijking van *hexyl*- of *heptylamine* met *diphenyl*- en *dibenzylamine* is dit zeer duidelijk, en ook zoo bij vergelijking van *acetophenon* en *benzophenon*. De μ-*t*-kromme voor den *kaneelzuren aethylester* ligt beneden die voor den overeenkomstigen *methyl*-ester; evenzoo die voor *monomethylaniline* beneden die van *aniline*. Daarentegen wordt de waarde van μ bij het *aniline* zeer sterk vergroot bij vervanging van de *H* der NH_2-groep door twee *isobutyl*-radikalen.

De hydreering van het *pyridine* tot *piperidine* doet de kromme der eerste verbinding dalen; voor *thiopheen* ligt zij beneden die voor het *piperidine*.

Enkele krommen voor eenige *amylaminen* zijn hierbij tevens weergegeven ter onmiddellijke vergelijking. Een en ander houdt wel verband, eenerzijds met de vervanging van het atoom-$\diagdown S \diagup$- in *thiopheen* door de atoomkombinatie $-N = CH$-, anderzijds wellicht met de onverzadigdheid der *C*-atomen in het *pyridine*, in vergelijk met die in het *piperidine*, — alhoewel in dit laatste geval toch niet van een vasten regel sprake kan zijn, daar b.v. de kromme voor het *benzol* grootendeels beneden die voor het *cyklohexaan* is gelegen.

Blijkbaar komen hier tevens sterk konstitutieve faktoren in het spel, die een direkten samenhang tusschen de grootte van μ en de al- of niet-verzadigheid der *C*-atomen steeds min of meer verbergen.

Met deze reeks verbindingen wordt het onderzoek van organische vloeistoffen voorloopig afgesloten.

Groningen, Augustus 1915.

Anorganisch-Chemisch Laboratorium
der Rijks-Universiteit.

Plantkunde. De heer WENT doet, mede namens den heer DR. A. A. L. RUTGERS te Buitenzorg, een mededeeling: *„Over den invloed van uitwendige omstandigheden op den bloei van Dendrobium crumenatum Lindl."*

Dendrobium crumenatum is een kleine epiphytische Orchidee, die in Nederlandsch Indië tamelijk algemeen verspreid is, maar die vooral in West-Java, o.a. te Buitenzorg, veel voorkomt en die dikwijls de aandacht van natuuronderzoekers getrokken heeft door eigenaardigheden van den bloei.[1]) Deze eigenaardigheden zijn zoo opvallend, dat de plant zelfs een Nederlandschen naam gekregen heeft en op Java bekend is onder den naam van „duifjes". Deze naam heeft betrekking op de witte bloemen ter grootte van ongeveer 3 cM., die aan vele planten gelijktijdig optreden en die des te meer in het oog vallen, omdat de bloemen slechts gedurende een enkelen dag geopend zijn. Men ziet dan allerwege honderden van die kleine witte bloemen, die bovendien een fijnen geur verspreiden. Den volgenden dag is het verschijnsel voorbij en pas na eenige weken of soms maanden staan opeens weer de „duifjes" in vollen bloei, terwijl een dag daarna alleen nog maar verwelkte bloemen te vinden zijn.

Wij hebben het hier bedoelde verschijnsel nu bestudeerd aan planten in hun vaderland en aan andere, die naar Utrecht vervoerd werden en die daar ten slotte in twee verschillende kassen werden gekweekt. Wij zijn daarbij tot eenige uitkomsten geraakt, die wij hier kort willen meedeelen; voor meer bizonderheden verwijzen wij naar de meer uitvoerige verhandeling, die spoedig elders het licht zal zien. Daarbij moet voorop gesteld worden, dat het ons niet gelukt is het raadsel geheel op te lossen, maar dat wij toch wel zooveel hebben waargenomen, dat het schijnbaar geheimzinnige van het verschijnsel verdwenen is.

In de eerste plaats is gebleken, dat de tijd tusschen twee opvolgende bloeiperioden zeer verschillend kan zijn; te Buitenzorg werd als minimum gevonden 4 en 10 dagen, als maximum 94 dagen, te Utrecht zijn die perioden in het algemeen veel langer, terwijl in den winter in het geheel geen bloei te constateeren valt.

Verder treedt zeer sterk in het licht, dat uitwendige omstandigheden invloed hebben op den bloeitijd. Zoodoende is deze meestal verschillend voor verschillende plaatsen van Indië, een enkele maal

[1]) Zie F. A. F. C. WENT. Die Periodicität des Blühens von Dendrobium crumenatum Lindl. Ann. d. Jard. Bot. de Buitenzorg. Supplément II. Leide 1898 p. 73—77.

ook samenvallend voor dicht bij elkaar liggende oorden, zooals Weltevreden, Meester Cornelis en Menes (14 Maart 1913) of Maos, Klampok en Bandjarnegara (26 Maart 1913). Zoo is ook de bloeitijd dikwijls verschillend in de beide Utrechtsche plantenkassen, waarvan de temperatuur en de vochtigheid niet gelijk worden gehouden, terwijl daarentegen een enkele maal vooral in het voorjaar een samenvallen van bloeitijden werd geconstateerd in kassen te Utrecht, Bonn en Hamburg.

Wanneer men planten, die eerst op plek A groeiden en in verband daarmee bepaalde bloeidagen hebben, overbrengt naar plaats B, krijgen zij een anderen bloeitijd, die geheel dezelfde is als van planten, die zich van het begin af te B ontwikkeld hebben. Dit werd geconstateerd bij het overbrengen van planten uit verschillende deelen van Java en uit Deli naar Buitenzorg en omgekeerd bij het overbrengen van een plant van Buitenzorg naar Medan. Hetzelfde werd ook waargenomen bij planten, die uit de tropen vervoerd waren naar de kassen van Europeesche plantentuinen.

Ter beantwoording van de vraag, welke uitwendige factoren bij de bepaling van het tijdstip van den bloei een rol spelen, moet opgemerkt worden, dat de beide zooeven genoemde plantenkassen te Utrecht hier een vingerwijzing geven; daar kunnen hoogstens verschillend geweest zijn de hoeveelheid licht, de temperatuur en de vochtigheidstoestand van de lucht. Uit waarnemingen te Buitenzorg (en ook reeds vroeger te Tegal) blijkt, dat het licht hier buiten beschouwing kan blijven, want de bloeidagen zijn niet verschillend voor planten, die zich in de schaduw, of die zich op zonrijke plaatsen hebben ontwikkeld; wel wordt het aantal bloemen blijkbaar min of meer door de hoeveelheid licht bepaald. Temperatuur en vochtigheidstoestand hebben daarentegen wellicht beide invloed op den bloeitijd, of nu eens de eene en dan weer de andere van deze factoren. In Buitenzorg werd nu en dan geconstateerd, dat wanneer op tijden van droogte zware regens volgden, kort daarna Dendrobium crumenatum rijken bloei vertoonde. Daartegenover kan het samenvallen van den bloei in het voorjaar in kassen te Bonn, Hamburg en Utrecht alleen aan de temperatuur worden toegeschreven. Gedurende den winter toch wordt de temperatuur van zulke kassen zeer gelijkmatig gehouden; wanneer dan in het voorjaar de zon meer kracht krijgt, stijgt de temperatuur ten gevolge daarvan zeer sterk. Het was dan ook opvallend, dat de genoemde coïncidentie voorafgegaan was door een periode van helder zonnig weer in geheel West-Europa.

Hoe is het nu denkbaar, dat de uitwendige omstandigheden den

gelijktijdigen bloei teweegbrengen bij zeer verschillende individuen van eenzelfde soort? Daarvoor kan de volgende verklaring gegeven worden: De bloemknoppen van deze Dendrobium ontwikkelen zich tot een bepaald stadium, maar zij kunnen dit niet overschrijden, tenzij bepaalde gunstige omstandigheden in de omgeving gevonden worden, b.v. een temperatuur van een zekere hoogte of een vochtigheidstoestand van een bepaalde grootte, of beide, waarbij deze omstandigheden, wanneer zij lang genoeg inwerken, een impuls geven, die de knoppen tot hun laatste ontwikkeling drijft; het is dan tevens noodzakelijk, dat die laatste ontwikkelingstoestanden in zeer korten tijd doorloopen worden.

Wat men in de natuur waarneemt, is nu met deze verklaring geheel in overeenstemming. Niet alleen vindt men nu eens veel bloemen, dan weer weinig, soms zelfs maar een heel enkele bloem, maar ook de verschillende planten gedragen zich niet gelijk. Wij bedoelen daarmee niet, dat sommige planten steeds rijkelijk bloeien, andere zwak, want dit is veeleer een gevolg van inwendige disposities, waaromtrent wij nog zeer weinig weten, maar wel, dat eenzelfde plant nu eens veel bloemen ontplooit, dan weer weinig. De gunstige omstandigheden waren aanwezig, maar er waren niet altijd evenveel knoppen in het gevoelige stadium, somtijds zelfs geen enkele, zoodat er bloeidagen zijn, waarop een bepaalde plant geen bloem ontplooit, andere waarop dit aantal vrij aanzienlijk kan zijn. Niet alleen gedragen verschillende planten zich zeer ongelijk, maar ditzelfde merkt men ook op bij vergelijking van de verschillende bloeiwijzen van eenzelfde plant.

Wanneer men niet nauwkeurig toekijkt, krijgt men den indruk, dat de bloemen van deze Dendrobium in de oksels der bladeren alleen staan. Bij nadere beschouwing echter blijkt, dat deze oksels niet een enkele bloem bevatten, maar een bloeiwijze, waarvan de as uiterst kort blijft en waaraan zich gewoonlijk maar een enkele bloem gelijktijdig ontplooit. Somtijds evenwel vindt men aan zulk een bloeiwijze twee open bloemen, een heel enkele maal zelfs wel eens drie. Wanneer men nu nauwkeurig aanteekent, welke bloeiwijzen van een plant bij een bloeiperiode open bloemen voortbrengen en daarmee volgende bloeidata vergelijkt, dan ziet men, dat nu eens aan een bepaalde bloeiwijze bij elken bloei zich een bloem ontplooit, dan weer een of meer keeren worden overgeslagen. Evenmin is er eenige regelmaat te constateeren in de combinatie van bloeiwijzen, die open bloemen vertoonen bij opvolgende bloeiperioden. Dit alles was natuurlijk te verwachten, wanneer men aanneemt, dat de ontplooiing van bloemen afhankelijk is van de aanwezigheid van knoppen

in een bepaald stadium op het oogenblik, waarop gunstige uitwendige omstandigheden worden aangetroffen.

De vraag is nu, of een nadere beschouwing der knoppen eenige aanduiding verschaft omtrent den aard van dit stadium. Het blijkt, dat de bloeiwijze ontstaat in den oksel van een scheedevormig blad, dat geen bladschijf draagt. De jonge knop wordt door de scheede geheel omgeven en het kost blijkbaar veel moeite om die scheede te doorbreken. Elke knop bestaat dan weer uit een aantal knopschubben en den eigenlijken aanleg der bloemen. Die knopschubben omgeven het inwendige van de knop geheel; zij doen zich voor als gesloten kokertjes, die hard en moeilijk permeabel zijn — zoo moeilijk, dat een knop, die een paar dagen in alcohol ligt in het inwendige nog geen spoor van het binnendringen van deze vloeistof vertoont —; wanneer zij eenmaal door het binnenste van de knop doorbroken zijn, worden zij vezelig, zien er strooachtig uit, daar bijna alleen de vaatbundels overblijven. Elke bloemknop is nu meestal door twee van die knopschubben van de buitenwereld afgesloten; deze moeten doorbroken worden, wil de bloem zich kunnen openen. Zoolang de knop nog niet langer is dan 4—5 m.m., ligt zij binnen die scheeden; daarbij zijn dan alle deelen van de bloem reeds goed te herkennen, zij het ook dat hun afmetingen nog klein zijn, alleen de spoor is nog niet zichtbaar. Worden nu de schubben doorbroken, dan vindt een plotselinge strekking van alle bloemdeelen plaats en na eenige dagen zijn de bloemen geopend. Men vindt dus ook kort voor den bloei een aantal bloemknoppen, die een lengte van 4—5 m.m. bezitten, terwijl dadelijk daarna dit getal veel geringer is.

Bij een onderzoek te Utrecht uitgevoerd van de grootte der volwassen bloemknoppen kort voor den bloei, bleek dat deze wel eenigszins uiteen liep en daarmee stond waarschijnlijk in verband, dat ook niet alle knoppen zich op denzelfden dag openden, maar dat de bloei zich over twee dagen uitstrekte. Dit was te Utrecht herhaaldelijk het geval, maar ook in Buitenzorg vindt men somtijds achterblijvers, die zich pas een dag na den algemeenen bloei openen, hoewel het daar niet zoo dikwijls voorkomt als te Utrecht. Waarschijnlijk is dit een gevolg hiervan, dat de geheele ontwikkeling in de gunstiger omstandigheden van de keerkringslanden sneller plaats heeft. Een zorgvuldige beschouwing toont trouwens, dat niet alle bloemen zich gelijktijdig openen, dat men ze op verschillende uren kan zien open gaan en dat zij ook niet gelijktijdig uitgebloeid zijn, maar dat ook dit eenige uren en zelfs halve dagen verschillen kan. Trouwens ook de tijd tusschen het opengaan en het verwelken is voor verschillende bloemen niet geheel gelijk.

Proeven om den bloei tot stand te brengen door de omstandigheden zelf te kiezen, hebben nog geen resultaat opgeleverd. Zij zijn ook daarom zoo moeilijk, omdat men hierbij alleen dan bloei zal zien optreden, wanneer men beschikt over planten, die in het bezit zijn van knoppen, die zich in het gewenschte ontwikkelingsstadium bevinden.

De verschijnselen bij Dendrobium crumenatum zijn eigenlijk in beginsel niet verschillend van hetgeen bij vele andere Orchideeën wordt waargenomen. Ook daar toch vindt men dikwijls een gelijktijdigen bloei van verschillende planten; deze valt dan echter niet zoo in het oog, omdat de bloei meestal dagen en soms weken duurt en in verband daarmee de eene bloem zich ook somtijds verscheidene dagen vroeger dan de andere opent.

Men kan zelfs nog algemeener het bloeien van de „duifjes" beschouwen als het meest extreme geval van hetgeen bij den bloei van planten ook in ons klimaat wordt waargenomen. Ook hier zijn o.a. bij planten, die in het voorjaar bloeien zullen, de bloemknoppen in een ver stadium van ontwikkeling gekomen, dat pas overschreden wordt, wanneer de uitwendige omstandigheden gunstig zijn. Dan treedt ook gelijktijdige bloei van tal van individuen op, waarbij de gelijktijdigheid alleen minder opvallend is, omdat ook deze laatste ontwikkelingstoestanden langzamer doorloopen worden. In den laatsten tijd zijn deze verschijnselen herhaaldelijk onderzocht, o.a. door Klebs en anderen: een plant als Dendrobium crumenatum zal wellicht een geschikt proefobject zijn, om ook deze gevallen nader te kunnen verklaren.

Utrecht, Augustus 1915.

Natuurkunde. — De Heer Wertheim Salomonson doet eene mededeeling: *„Een verschil in de werking van licht en Röntgenstralen op photographische platen."*

Bij een onderzoek naar de quantitatieve werking van Röntgenstralen in vergelijking met licht op photographische platen kwam een verschijnsel voor den dag dat hieronder nader besproken wordt.

Bij het onderzoek werd een zoogenaamde expositieschaal met licht en met Röntgenstralen gemaakt. Hiertoe werd een der beide helften van een lichtgevoelige plaat aan regelmatige toenemende lichtwerkingen blootgesteld, de andere helft evenzoo aan Röntgenstralen. Daarna werden de beide helften gelijktijdig in een zelfde bad ontwikkeld en ten slotte gefixeerd. Op elk der negatieven was dan een reeks

van velden zichtbaar die toenemende ondoorschijnendheid vertoonden. Bovendien werd op de helft die aan de Röntgenstralen was blootgesteld automatisch de expositieduur zoowel als de hardheid der gebruikte stralensoort aangegeven. Van de verschillende velden, die zoowel bij de licht-helft als bij de Röntgenstraalhelft klimmende expositietijden hadden ontvangen, die zich verhielden als 1, 2, 4, 8, 16, 32 enz. werd ten slotte photometrisch de *absorptiefactor* voor wit licht bepaald. Van de verkregen getallen — of in den regel van de logarithmen daarvan welke de *dichtheid* aangeven — werden curven geteekend, de zoogenaamde karakteristieke curven van Hurter en Driffield. Als abscissen dienen de logarithmen der expositietijden. Van de verschillende voorzorgsmaatregelen bij de proeven vermeld ik alleen, dat de expositie automatisch plaats had en door één enkele handeling, en op zoodanige wijze dat ongelijkmatigheden in de straling òf wel onmiddellijk ontdekt konden worden òf wel zonder eenigen invloed op het resultaat waren.

De aldus volgens de methode van Hurter en Driffield verkregen curven vertoonen in het gebied der korte verlichtingstijden een kromming die convex naar de x-as gericht is om vervolgens in een rechte lijn over te gaan. Het convexe deel valt in het gebied der onderexpositie, het rechte deel omvat het gebied der correcte expositie.

In het gebied der correcte expositie, dat ongeveer bij een dichtheid 0.5 begint, is de dichtheid evenredig met den logarithmus der expositie. Wordt de rechte lijn, die deze verhouding aangeeft verlengd tot aan de x-as, dan is het snijpunt het z.g. *traagheidspunt*, (point of inertia, Beharrungspunkt). Dit punt is in wijde grenzen onafhankelijk van de wijze van ontwikkeling en karakteriseert de gevoeligheid van de plaat. De helling van het rechte gedeelte wisselt daarentegen met den duur en den aard van de ontwikkeling.

Het rechte deel der curve is ook in een ander opzicht van belang, omdat in dat gebied de hoeveelheid gereduceerd zilver in het negatief evenredig is met den logarithmus van de voorafgegane inwerking der lichtstralen.

Hieronder volgen de resultaten der uitmetingen van een viertal negatieven:

TABEL I.

I	φ	2 log ctg φ	R	φ'	2 log ctg φ'
		Negatief 5 A en 5 B.			
1	43°24′	0.049	1	38°19′30″	0.204
2	39.55 30″	0.155	2	33.34 30	0.356
4	33.45	0.350	4	26.24	0.615
8	23.12	0.736	8	17.37 30	0.996
16	14.30	1.175	16	10.52 30	1.433
32	8.0	1.704			
64	4.16 30	2.253			
		Negatief 6 A en 6 B.			
1	43°42′	0.039	1	40°49′30″	0.127
2	40. 4 30″	0.150	2	36.12	0.271
4	35.15	0.301	4	29.31 30	0.494
8	24.54	0.667	8	22. 6	0.783
16	16.13 30	1.072	16	15.27	1.117
32	10. 1 30	1.505			
64	8. 4 30	1.696			
		Negatief 7 A en 7 B.			
1	43°51′	0.035	1	41° 6′30″	0.118
2	42. 3	0.090	2	38.18	0.205
4	37.51	0.219	4	33.25 30	0.361
8	30.13 30″	0.469	8	26.19 30	0.611
16	20.12	0.868	16	18.19 30	0.960
32	12	1.355			
64	7. 9	1.803			
		Negatief 8 A en 8 B.			
1	44°	0.030	1	39°45′	0.160
2	40.48′	0.128	2	34.33	0.324
4	33.16 30″	0.366	4	26.43 30″	0.596
8	22.12	0.778	8	18.13 30	0.965
16	13.22 30	1.248	16	11.18	1.399
32	8. 7 30	1.691			
64	4.22 30	2.236			

Deze getallen zijn graphisch weergegeven in de figuren 1—4.

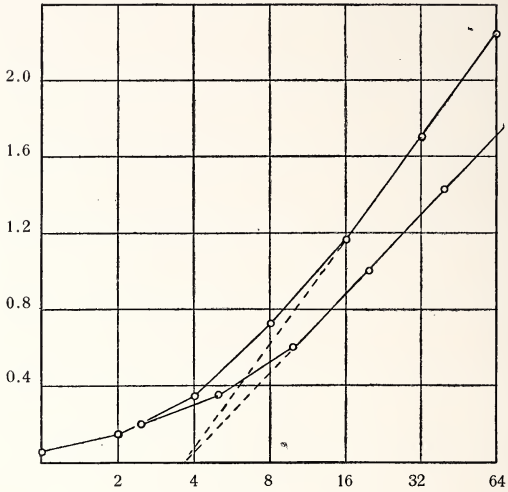


Fig. 1.

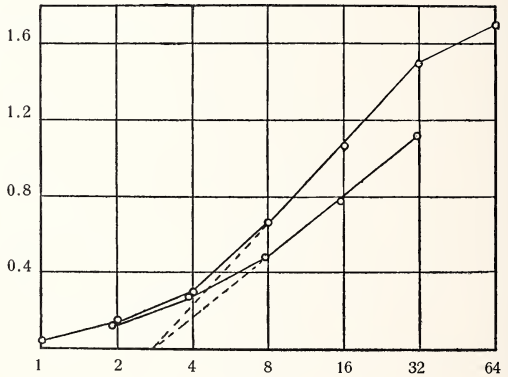


Fig. 2.

Het verschijnsel, dat ik bij mijn proeven vond, en waarop ik de aandacht wensch te vestigen is het volgende: In elk geval waarin de werking van licht- en Röntgenstralen vergeleken werd bleek de

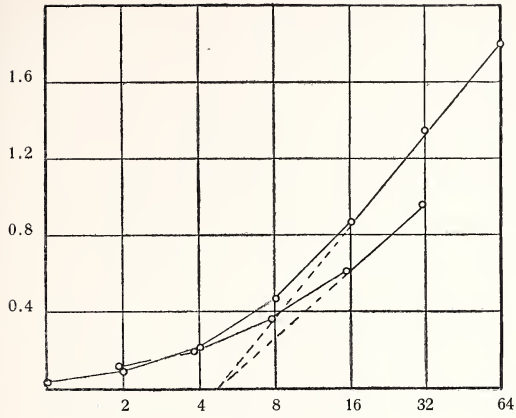


Fig. 3.

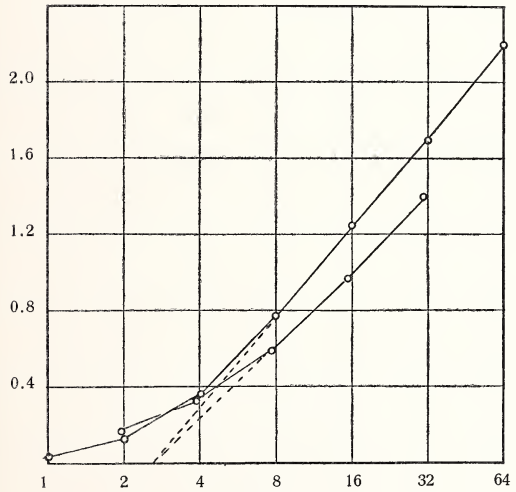


Fig. 4.

helling van de karakteristieke lijn in het gebied der correcte expositie belangrijk grooter te zijn voor licht dan voor Röntgenstralen.

Van een toeval kan hierbij geen sprake zijn. Vooreerst toch bleek

dit verschijnsel, dat in Fig. 1—4, welke een stel bij elkaar behoorende karakteristieke curven weergeeft, duidelijk in het oog springt, werkelijk geheel onafhankelijk te zijn van den duur en aard der ontwikkeling, mits deze slechts voor de beide bij elkaar behoorende plaat-helften volmaakt dezelfde was. Een kortdurende of een lang voortgezette ontwikkeling gaven steeds hetzelfde resultaat — hoewel natuurlijk de absolute stijlheid van de helling verschilde. Ook de temperatuur van het ontwikkelingsbad veranderde er niets aan. De oorzaak voor het verschijnsel moest wel samenhangen met den aard der stralende energie waaraan de gevoelige laag was blootgesteld.

Dat een verschil in physischen zin bestaat tusschen de werking van gewoon licht en Röntgenstralen op de gevoelige plaat schijnt mij geen oogenblik aan twijfel onderhevig. De gevoelige laag absorbeert namelijk lichtstralen zeer krachtig, terwijl Röntgenstralen slechts matig geabsorbeerd worden. Waar wij verder weten dat in zeer wijde grenzen de werking der beide stralensoorten toeneemt naarmate de intensiteit grooter is, kunnen wij a priori vermoeden dat bij lichtstralen de werking aan de oppervlakte van de gevoelige laag zeer intensief is, doch in de dieper gelegen gedeelten daarvan zeer belangrijk in intensiteit afneemt. Bij Röntgenstralen, die veel minder sterk verzwakt worden bij het doordringen in de broomzilvergelatinelaag, mogen wij verwachten, dat de werking in de oppervlakkige en dieper gelegen lagen der gelatine niet noemenswaard in sterkte zal verschillen. Na het ontwikkelen zullen wij dus bij een negatief, dat door lichtwerking verkregen is, een zeer ongelijkmatige verdeeling van het gereduceerde zilver mogen verwachten: dit is vooral opgehoopt aan de oppervlakte, terwijl de gelatine aan de glaszijde haast geen gereduceerd zilver zal bevatten. Bij een Röntgennegatief daarentegen zal de inwerking in alle lagen van de gelatine vrij wel gelijk geweest zijn, en is het zilver dus vrij wel gelijkmatig verdeeld over de geheele dikte der gelatinelaag.

Dat deze opvatting juist is, is aan iedereen die veel negatieven ontwikkeld heeft voldoende bekend. Na het ontwikkelen doch vóór het fixeeren, is een goed doorontwikkeld Röntgennegatief aan de achterzijde ongeveer even duidelijk als aan de voorzijde, terwijl bij een gewone photographische plaat alleen de krachtigste lichtpartijen aan de achterzijde zichtbaar zijn.

De vraag is nu of dit physisch verschil aansprakelijk zou kunnen zijn voor het waargenomen verschijnsel. Het komt mij voor, dat de mogelijkheid niet ontkend kan worden, en zelfs vrij plausibel is, indien men de vraag op de volgende wijze beschouwt.

Vooreerst onderzoeken wij hoe in de broomzilver-gelatinelaag het zilver verdeeld is na de inwerking van een licht- of Röntgenbestraling. Daarna kan onderzocht worden op welke wijze de plaatselijke ophooping van het gereduceerde zilver de doorschijnendheid van het negatief bepaalt.

De absorptie van licht en van Röntgenstralen in de gevoelige laag kan met voldoende nauwkeurigheid door de bekende absorptieformule:

$$I_l = I_0 \, \varepsilon^{-\mu l} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

worden weergegeven, waarin I_0 de opvallende lichtintensiteit, I_l de intensiteit op een diepte l en μ den absorptiecoëfficient in het gegeven geval voorstelt.

Door vermenigvuldiging met t en door $I_l \, t = Q_l$ en $I_0 \, t = Q_0$ te stellen krijgen wij

$$Q_l = Q_0 \, \varepsilon^{-\mu l} . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

een vergelijking voor de nog aanwezige stralingssterkte op elke diepte van de laag. Door differentieering ontstaat:

$$- d \, Q_l = Q_0 \, \mu \varepsilon^{-\mu l} \, dl \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (3)$$

een uitdrukking voor de hoeveelheid geabsorbeerden stralingsarbeid in een laagje dl op een diepte l gelegen. Met deze hoeveelheid is de hoeveelheid gereduceerd zilver evenredig. Wij krijgen dus

$$d \, Ag = k \, Q_0 \, \mu \, \varepsilon^{-\mu l} \, dl \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (4)$$

als uitdrukking voor de hoeveelheid gereduceerd zilver der laag dl en na integratie:

$$Ag = K Q_0 \, (1 - \varepsilon^{-\mu l}) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (5)$$

als formule voor de totale hoeveelheid zilver tusschen het oppervlak van de laag en een diepte l.

Uit (5) volgt onmiddellijk:

$$\frac{dAg}{dQ} = K (1 - \varepsilon^{-\mu l}) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (6)$$

d.w.z. de vermeerdering van het zilver onder den invloed van een vermeerdering van de straling is afhankelijk van den absorptiecoefficient μ. Bij een *groote* absorptie is het differentiaalquotient groot, terwijl bij geringe absorptiecoefficienten het differentiaalquotient afneemt.

Om nu de dichtheid van een dergelijk negatief met een niet homogene zilverlaag te berekenen, mogen wij toch uitgaan van dezelfde veronderstelling die gebruikelijk is bij de berekening van de extinctie van een homogeen absorbeerend negatief, n.l. dat in elk oneindig dun laagje de absorptie evenredig is met de in dit laagje

aanwezige hoeveelheid zilver. Wij nemen aan dat het lichtverlies $-dI_l$, dat ontstaat bij het dringen van een lichtstroom door het laagje dl, evenredig is met den op die laag vallenden lichtstroom, dus met I_l en met de hoeveelheid zilver, die wij in (4) hebben aangegeven. Wij krijgen dan de vergelijking:

$$-d\,I_l = c\,I_l\,.\,K\,Q\,\mu\,\varepsilon^{-\mu l}\,dl \quad \ldots\ldots \quad (7)$$

Deze geeft geintegreerd:

$$D = log\,\frac{I_0}{I_l} = cK\,Q\,(1-\varepsilon^{-\mu l}) \quad \ldots\ldots \quad (8)$$

waarin D de dichtheid, I_0 de opvallende, I_l de doorgelaten lichtsterkte voorstelt.

Uit (8) kunnen wij nog afleiden

$$\frac{dD}{dl} = c\,K\,(1-\varepsilon^{-\mu l}). \quad \ldots\ldots \quad (9)$$

Wij zien dat voor de aangroeiing van de dichtheid onder den invloed van een vermeerdering in lichtsterkte hetzelfde geldt als voor de aangroeiing van het zilvergehalte: ook hier bestaat hetzelfde verband met den absorptie-coëfficient μ van de stralensoort waaruit het negatief verkregen wordt.

De bovenstaande afleidingen gelden voor het gebied der onderexpositie. Voor het gebied der correcte expositie kunnen wij echter ook een formule afleiden langs den volgenden gedachtegang.

Als resultaat van de onderzoekingen van Hurter en Driffield, Elder, de Abney, Eder e.a. weten wij dat in het gebied der correcte expositie de dichtheid zoowel als de hoeveelheid gereduceerd zilver evenredig zijn aan den logarithmus der voorafgegane lichtwerking. Dit wordt uitgedrukt door de geheel empirische formule:

$$D = log\,\frac{I_0}{I_t} = a + b\,Ag = a_1 + b_1\,log\,Q\,. \quad \ldots \quad (10)$$

waarin a, b, a_1 en b_1 constanten zijn, terwijl Ag de totale hoeveelheid gereduceerd zilver, Q de totale werking van het licht voorstelt. Door nu in deze formule voor Ag de waarde uit (5) en voor Q de waarde te stellen die rekening houdt met de verminderde inwerking in de diepte, krijgen wij:

$$D = log\,\frac{I_0}{I_t} = a + b\,Ag\,(1-\varepsilon^{-\mu l}) = a_1 + b_1\,log\,Q\,(1-\varepsilon^{-\mu l})\,. \quad (11)$$

Dit is de empirische formule die de werkelijke verhoudingen, zooals deze door den absorptiecoëfficient μ bepaald worden, weergeeft. Ik kan hier nog aan toevoegen dat de formule (10) het eerst door Hurter en Driffield gegeven is, en dat deze formule tevens de

eenige is die beantwoordt aan de mogelijkheid van een juist weergeven der lichtverhoudingen door de photographie, zooals door HURTER bewezen werd.

Indien deze beschouwingen met een voldoende mate van nauwkeurigheid de werkelijke verhoudingen voorstellen, volgt daarnit behalve de reeds vermelde eigenaardigheid van het hellingsverschil bij de karakteristieke curven voor Röntgen- en lichtnegatieven ook het feit, dat analoge verschillen voor het toenemend zilvergehalte moeten bestaan. Immers de absorptiecoëfficient μ is in broomzilvergelatine wel steeds grooter voor licht dan voor Röntgenstralen. De factor $1 - \varepsilon^{-\mu l}$ is dus bij Röntgenstralen steeds kleiner zoodat de helling der dichtheidskurve zooals die der zilvercurve van Röntgenstralen geringer is dan bij lichtstraalwerking. Een tweede feit moest er ook uit volgen nl., dat bij een gelijke dichtheid, een Röntgennegatief meer zilver moest bevatten dan een lichtnegatief, terwijl bij gelijke hoeveelheden zilver in de laag een lichtnegatief dus dichter zou moeten zijn dan het Röntgennegatief.

Het was noodig deze vraag aan het experiment te toetsen. Daartoe werd op de eene helft van een plaat 30×40 cm. een expositieschaal voor licht, op de andere helft voor Röntgenstralen gemaakt. Beide schalen werden uitgemeten en bovendien werd door mijn assistent Dr. KATZ een nauwkeurige quantitatieve bepaling gedaan

TABEL II.

Plaat 42	Q	φ	$2\ log\ ctg\ \varphi$ gem.	$2\ log\ ctg\ \varphi$ ber.	mgr. zilver	opper-vlak	Ag p. cm² gem.	Ag p. cm² ber.
L_1	1	25°0′	0.663	0.6654	19.4	96.7	0.201	0.1954
L_2	2	14.34½	1.170	1.1590	28.6	93.7	0.306	0.3202
L_3	4	8.50½	1.617	1.6526	39.9	88.4	0.452	0.4451
L_4	8	4.34½	2.194	2.1462	57.7	99.7	0.578	0.5700
L_5	16	2.48½	2.619	2.6398	69.1	100.7	0.689	0.6948
R_1	1	37°33′	0.228		15.1	93.6	0.161	0.1582
R_2	2	32.21	0.397		21.0	97.3	0.216	..2190
R_3	4	26.3	0.622	0.6272	26.4	94.6	0.279	0.2798
R_4	8	17.0	1.029	1.0187	32.4	96.1	0.338	0.3406
R_5	16	11.13½	1.405	1.4102	39.9	98.6	0.405	0.4014

van het zilvergehalte van elk der platen. De resultaten van dit onderzoek zijn in tabel II (zie p. 525) weergegeven alsmede in de

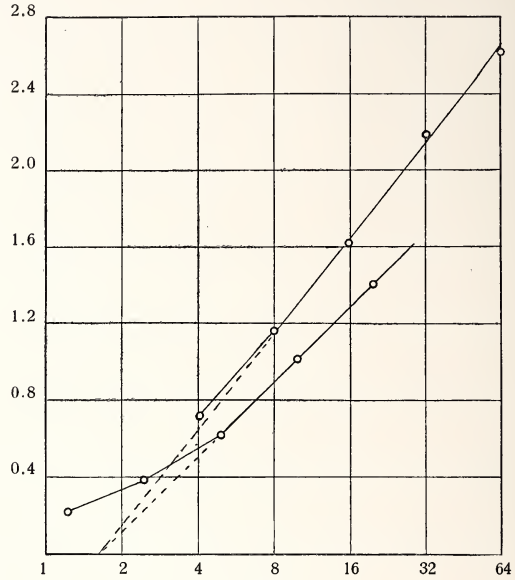


Fig. 5.

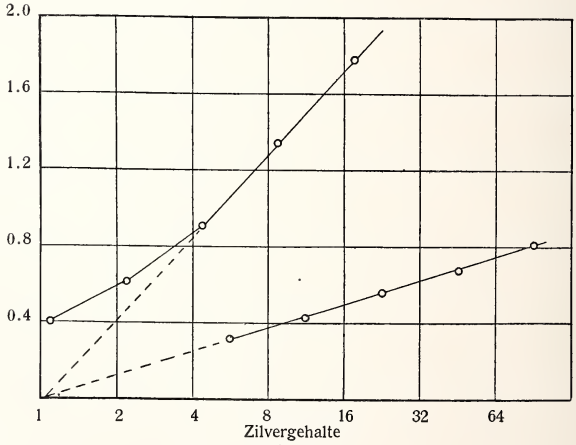


Fig. 6.

Fig. 5, dat de dichtheidsverhoudingen en Fig. 6, dat het zilvergehalte bij stijgenden expositieduur weergeeft.

De vertikale kolommen bevatten achtereenvolgens:

Onder „Plaat" het merkteeken van de plaat; onder Q de relatieve hoeveelheid licht of R.-straalarbeid, die op de plaat inwerkte. Onder φ de photometeraflezing; onder $2\ log\ ctg\ \varphi$ de gemeten dichtheid terwijl de volgende kolom de hieruit berekende waarschijnlijkste waarden bevat, indien werkelijk een lineair verband tusschen $log\ \varphi$ en $2\ log\ ctg\ \varphi$ bestaat. De volgende kolommen bevatten achtereenvolgens de gemeten hoeveelheid zilver over het geheele oppervlak, de grootte van dit oppervlak, en de hieruit bepaalde hoeveelheid zilver per cm². De laatste kolom eindelijk bevat de uit de vorige kolom berekende meest waarschijnlijke waarde van de hoeveelheid zilver onder de veronderstelling van een lineair verband tusschen $log\ Q$ en het zilvergehalte.

De berekening van de 8e kolom had plaats volgens de uitdrukkingen:

$D_L = 0.1718 + 0.4138\ log_{(2)}\ Q$ en $D_R = 0.5473 + 0.3915\ log_{(2)}\ Q$.

Deze laatste formule is slechts uit drie getallen berekend.

De formules ter berekening der laatste kolom luiden:

$100\ Ag_L = 7.055 + 12.485\ log_{(2)}\ Q$ en $100\ Ag_R = 9.74 + 6.08\ log_{(2)}\ Q$.

Uit deze tabel is reeds onmiddellijk te zien, dat mijn gevolgtrekking omtrent het verschil in zilvergehalte bij licht en Röntgennegatieven van ongeveer gelijke dichtheid bevestigd wordt door het experiment. Zoo hebben L_2 en R_3 ongeveer gelijke dichtheid n.l. 0.663 en 0.622, zoodat zelfs het lichtnegatief nog iets dichter is. Toch houdt dit dichtere negatief slechts 0.201 mgr. zilver perc .m.², terwijl het iets meer doorschijnende Röntgen-negatief 0,279 mgr. zilver per c.m². bevat. Een dergelijke verhouding vinden wij bij L_2 en R_4.

Nemen wij omgekeerd twee negatieven waarvan het zilvergehalte weinig verschilt b.v. L_1 en R_2 die 0.201 en 0,216 mgr. zilver bevatten, dan blijkt dat het minder zilverhoudend lichtnegatief L_1 meer dan anderhalf maal zoo dicht is, als het zilverrijke Röntgennegatief.

Voor de in mijn beschouwing ontwikkelde verklaring valt nog een ander argument aan te voeren. Is zij juist dan mag verwacht worden dat de dichtheidscurve voor lichtsoorten van verschillende golflengte ook eenigszins verschillend zal zijn, indien de broomzilvergelatine deze in verschillende mate absorbeert. Nu zijn door Eder in diens handboek Dl. 3, op Tafel XI eenige karakteristieke curven afgebeeld welke betrekking hebben op golflengten van 4100—5100. Deze curven vertoonen onmiskenbare verschillen, en de curve voor 4600 toont een maximale werking zoowel als een maximale stijlheid. Ook de ervaringen opgedaan bij de orthochromatische platen, die op een

andere „Tafel" in EDER's werk zijn afgebeeld bevestigen het feit dat daar waar sterke absorptie, dus een groote μ bestaat, de sterkste werking en tevens de stijlste curven verkregen worden.

Nog een ander feit uit de literatuur kan ik ter bevestiging mijner voorstellingen aanvoeren. EDER geeft (l.c. p. 223) op dat natte collodionplaten bij een gelijk zilvergehalte belangrijk dichter zijn dan gelatineplaten. Nu zijn de collodionlaagjes dunner dan de gelatinelagen, en dit komt, bij een gelijk zilvergehalte op hetzelfde neer als een sterkere absorptie bij gelijk dikke lagen. Wordt de verdunning van de laag nog verder voortgezet, zoodat wij een verhouding krijgen als bij een zilverspiegel, dan is reeds een hoeveelheid zilver van 3.9 mgr. per 100 cm². voldoende om een dichtheid 1.5, een hoeveelheid van 5.2 mgr. per 100 c.m². voldoende om een dichtheid 2 te veroorzaken.

Tegenover de bovengenoemde feiten staat echter één feit, dat ik

TABEL III.

Proefreeks	$\frac{dS}{dL}$	$\frac{dS}{dR}$	Quotient	Hardheid	Quotient ber.
5 *A* en *B*	.505	.409	1.232	7.2 BENOIST	1.250
6 *A* en *B*	.419	.311	1.349	6.1 „	1.336
7 *A* en *B*	.445	.300	1.482	4.2 „	1.483
8 *A* en *B*	.468	.401	1.167	8.4 „	1.157
42	.489	.391	1.250		

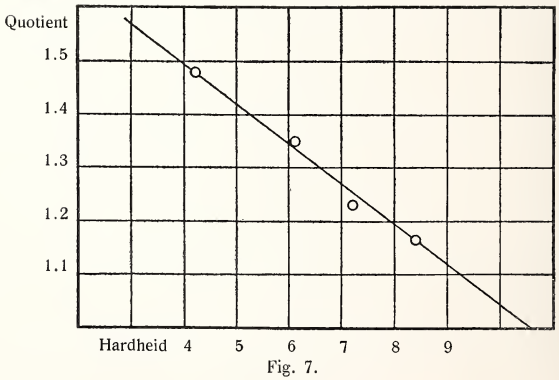


Fig. 7.

uit mijn proeven kon afleiden, dat daarin niet direct schijnt te passen. Berekenen wij uit elke proefreeks die ik medegedeeld heb, de aangroeiing van de dichtheid bij vermeerdering van de licht- en de Röntgenwerking, dan verkrijg ik de voorgaande tabel, graphisch voorgesteld in fig. 7. (zie p. 528).

In deze tabel geeft de eerste kolom de aanduiding van de proefreeks; 42 heeft betrekking op de reeks uit de vorige tabel.

De tweede kolom geeft de dichtheid-aangroeing bij verdubbeling der lichtsterkte, de derde die bij verdubbeling der Röntgenwerking.

De 4e kolom geeft het quotient der beide vorige getallen, terwijl in de voorlaatste kolom de hardheid der stralen in graden-Benoist wordt aangegeven.

De 4e kolom is van belang, omdat de daarin vervatte getallen een aanduiding geven van het verschil in stijlheid der karakteristieke curven. Vergelijkt men nu deze getallen met die voor de hardheid, dan treft ons onmiddellijk het eigenaardige feit, dat de helling der Röntgen-curven relatief des te minder afwijkt van die der lichtcurven, naarmate de hardheid grooter is. Nog duidelijker komt dit voor den dag uit een graphische voorstelling, waarbij de hardheid als ordinaat, het quotient als abscis wordt uitgezet (zie fig. 7). Wij worden dan verrast over het geheel onverwachte beeld van een bijna zuiver lineair verband. De getallen die in de laatste kolom zijn aangegeven, zijn berekend volgens de formule:

$$\text{Quot} := 1.809 - 0.0776\ \text{Ben}^{0}.$$

Deze afwijking zou op verschillende wijze veroorzaakt kunnen zijn. Vooreerst zou misschien de zeer harde straling sterker geabsorbeerd kunnen worden dan een weekere. Wij kunnen dan wel zeggen dat het zilver hiervoor niet aansprakelijk is, daar dit niet merkbaar verschillend stralen van 4—8 Benoist absorbeert, en de karakteristieke harde zilverstraling van Barkla buiten dat gebied ligt.

Het zou evenmin door een resonantiestraling van het Broom kunnen verklaard worden, daar in de uiterst dunne laag broomzilvergelatine de harde Röntgenstralen niet noemenswaard verzwakt worden en dus praktisch in elke diepte der laag gelijke intensiteit bezitten.

Er blijft dus alleen de mogelijkheid over, dat bij de hardere Röntgenstralen een uiterst weeke en sterk absorbeerbare straling bijgemengd is, welke niet of althans in mindere mate bij een weeke primaire Röntgenstraling voorkomt. Wanneer wij dit aannemen bestaat nog de mogelijkheid dat de onderlaag waarop de broomzilvergelatine rust de weeke secundairstraling afgeeft of wel dat deze afkomstig is hetzij van de antikathode zelf, van den glaswand

van de Röntgenbuis of eindelijk van de papieromhulling van de droge plaat. Tusschen de eerste en de 3 laatste mogelijkheden moet het onderscheid bestaan, dat in het eerste geval de achterkant van de gelatinelaag het sterkst getroffen is, in de andere gevallen de voorwand.

Om nu deze vraag uit te maken heb ik door mijn assistent Dr. KLESSENS mikroscopische praeparaten van dwarsdoorsneden door verschillende gelatinelagen laten maken en wel van een lichtnegatief alsmede van Röntgennegatieven die met stralen van verschillende hardheid verkregen werden. De hierbij gevoegde microphotogrammen toonen nu onmiddellijk aan dat de theoretische veronder-

Fig. 8.

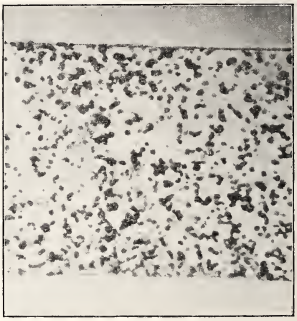


Fig. 9.

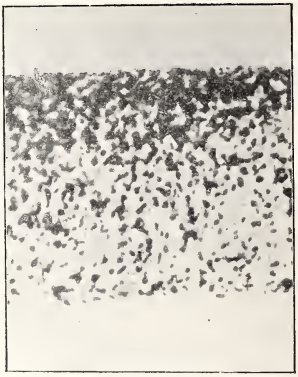


Fig. 10.

stellingen in den aanvang van deze mededeeling uitgesproken juist zijn. Immers Fig. 8 van een lichtnegatief afkomstig toont een intensieven neerslag in de bovenste lagen van de gelatine, terwijl de onderste laag geheel of nagenoeg geheel vrij is. Fig. 9 toont een doorsnede door een Röntgennegatief met extreem weeke stralen verkregen: de zilverneerslag is hier vrij wel gelijkmatig door de gelatinelaag verdeeld. Van een negatief met extreem harde stralen verkregen geeft Fig. 10 een doorsnede, waarop duidelijk zichtbaar is, dat de zilverneerslag aan de oppervlakte het sterkst is, snel afneemt en dan verder vrijwel gelijkmatig wordt. Bij Röntgenstralen van gemiddelde hardheid is deze bijmenging van extreem weeke stralen betrekkelijk geringer.

Physiologie. — De Heer Pekelharing doet eene mededeeling namens den Heer W. E. Ringer: „*Voortgezette onderzoekingen over zuivere pepsine*".

Voor eenige jaren hebben Pekelharing en ik[1]) gevonden, dat zuivere pepsine geen zoogenaamd iso-elektrisch punt heeft, d. w. z. bij geenerlei waterstofionen-concentratie een minimum van elektrische lading met aan weerszijden van deze H-ionen-concentratie tegengestelde ladingen bezit. Het bleek, dat pepsine steeds negatief geladen was, en zich in het elektrisch veld steeds bewoog naar de anode. Deze uitkomst was in strijd met de vondsten van Michaelis en Davidsohn[2]) die bij hunne pepsine een iso-elektrisch punt vonden bij een reaktie $C_H = 5.5 \times 10^{-5}$ ($p_H = 4.26$). Wij vonden echter, dat, wanneer men aan ons pepsine eiwit of albumosen toevoegt, het enzym zich als in de proeven van Michaelis en Davidsohn gaat gedragen. Het geeft dan, al naar de hoeveelheid toegevoegd eiwit, een min of meer duidelijk iso-elektrisch punt. Hetzelfde kan gebeuren, wanneer de bereiding van het enzym onder ongunstige omstandigheden heeft plaats gevonden. Michaelis en Davidsohn deden hunne onderzoekingen met pepsine van Grübler, een onzuiver handelspraeparaat. De gevolgtrekking, dat hunne uitkomsten aan de verontreinigingen van hunne pepsine geweten moeten worden, ligt voor de hand.

Intusschen is voor eenigen tijd weer een verhandeling van Michaelis en Mendelssohn[3]) verschenen, waarin zij zeggen, dat pepsine een enzym is, dat aan de wetten van dissociatie gehoorzaamt en waarvan

[1]) Zeitschrift für physiologische Chemie, Bnd. 75. S. 282 (1911)
[2]) Biochemische Zeitschrift, Bnd. 28, S 1. (1910).
[3]) Biochemische Zeischrift, Bnd. 65, S. 1. (1914).

de vrije kationen proteolytisch werken. Men weet, dat vooral sedert de fraaie onderzoekingen van Sörensen, bekend is geworden, van hoe groote beteekenis de H-ionen-concentratie voor de werking van de enzymen, die hydrolyse bewerken, is. Men heeft een vrij groot aantal enzymen in dit opzicht onderzocht en gevonden dat er een bepaalde reactie is, waarbij de werking het gunstigst is; aan weerszijden van deze optimale H-ionen-concentratie neemt de werking eerst langzaam, dan snel af. Voor pepsine was dit verschijnsel reeds door Sörensen gevonden en het optimum ook bepaald. Over de oorzaak van dit verschijnsel laat Sörensen zich voorzichtigheidshalve nog niet uit, hij vindt alleen, dat de ligging van de optimale reactie eenigszins van omstandigheden afhankelijk is; zoo verschuift zij naar den zuren kant, wanneer men den duur van de digestie grooter kiest, wat Sörensen toeschrijft aan het onwerkzaam worden van pepsine in de oplossingen met kleine H-ionen-concentraties. Hoe langer de proef duurt, hoe meer invloed dit onwerkzaam worden krijgt.

Michaelis en zijn medewerkers hebben evenwel ook getracht, de beteekenis van de reaktie voor de werkzaamheid van de enzymen te verklaren. Zij meenen, dat deze werkzaamheid samenhangt met de lading; pepsine vatten zij op als een z.g. amphotere stof, die zich aan weerszijden van het iso-elektrische punt met bases, resp. zuren kan verbinden, waardoor verbindingen ontstaan, die eenigermate met zouten kunnen worden vergeleken.

Nu zou de verbinding met zuren werkzaam zijn; deze verbinding is in oplossing evenals een zout gedeeltelijk gedissociëerd, en de pepsine-ionen zouden het werkzame bestanddeel zijn. Hiermee kan men verklaren, dat van het iso-elektrische punt af bij toenemende hoeveelheid zuur de werkzaamheid moet toenemen. Om de daling bij nog grootere hoeveelheid zuur te verklaren, meent Michaelis, dat daarbij wellicht tweewaardige pepsine-ionen gevormd worden, die onwerkzaam zouden zijn. Een en ander tracht hij dan evenals bij een aantal andere enzymen door proefnemingen nader te staven. De werkzaamheid zou werkelijk vrijwel overeenkomen met de hoeveelheid pepsine-ionen die men kan berekenen in de oplossing aanwezig te zijn. Nu heeft de kromme lijn, die de werkzaamheid van een enzym als pepsine als functie van de H-ionen-concentratie voorstelt een gedaante, die betrekkelijk weinig karakteristiek is, een vrij steil oploopend deel tot aan het optimum en een minder steil dalend gedeelte in nog sterker zure oplossingen. Een dergelijke lijn kan door allerlei veronderstellingen ten naastenbij „verklaard" worden en het schijnt gewaagd, om in dit geval de verschijnselen te willen

verklaren, door aan te nemen dat pepsine, waarvan wij toch eigenlijk nog zoo weinig weten, een zout zou vormen met zuren en dat daarbij de geladen pepsine-ionen werkzaam zouden zijn terwijl, wanneer nog een tweede basische groep van pepsine zich bindt met zuren, tweewaardige en dan weder onwerkzame ionen zouden ontstaan. Te meer scheen dit gewaagd, daar toch reeds door ons het bestaan van het iso-elektrische punt was ontkend. Michaelis gaat nog verder en meent, dat de vraag naar de al of niet eenheid van pepsine en leb wellicht ook in dezen zin kan worden opgelost, dat pepsine, met bases gebonden, dus aan de andere zijde van het iso-elektrische punt, als leb zou werken. De pepsine-anionen zouden dan als zoodanig werkzaam zijn.[1])

Voor het voortgezette onderzoek naar de bijzonderheden van de werking van pepsine en naar het wezen van deze werking, scheen het belangrijk genoeg, deze vraag naar het al of niet bestaan van het iso-elektrische punt bij pepsine eens voor al vast te stellen. En wanneer dan onze vroegere uitkomsten bevestigd mochten worden, moest ik trachten, eenig nader inzicht in de eigenaardigheden van de werking van pepsine te verkrijgen, daar dan de wijze van verklaring van Michaelis vervallen is. Mijn onderzoek bestond dan ook uit twee gedeelten; in het eerste werd het gedrag van pepsine in het elektrische veld zoo zorgvuldig mogelijk bestudeerd; in het tweede deel trachtte ik de groote beteekenis van de waterstof-ionenconcentratie voor de werking van dit enzym op een andere wijze dan Michaelis te bezien.

Voor mijn onderzoek was in de eerste plaats noodig, dat ik beschikte over een voldoende hoeveelheid zuivere pepsine. Volgens Pekelharing is dit het best te bereiden uit zuiver maagsap van een hond, die volgens Pavlov van een fistel van de maag en van den slokdarm is voorzien. Ik had de beschikking over een dergelijken hond, die door Prof. Lameris alhier geopereerd was en die bij schijnvoedering een paar maal per week een drie tot vijfhonderd c.c. maagsap kon leveren.

De bereiding van het enzym deed ik geheel volgens de opgaven van Pekelharing. Het maagsap werd gedialyseerd en dan gecentrifugeerd. Men verkrijgt dan een neerslag, dat uitgewasschen en gedroogd werd (pepsine 1). Het centrifugaat, met een gelijk volume verzadigde oplossing van ammoniumsulfaat vermengd, geeft weer een neerslag, dat afgefiltreerd, gedialyseerd, in zoutzuur van ongeveer 0.05 n. bij 37° opgelost en weer gedialyseerd werd. Hierbij slaat

[1]) Men zie de verklaringen ook voor andere enzymen in het boekje: „Die Wasserstoffionenkonzentration" van L. Michaelis, 1914.

het weer voor een groot deel neer (pepsine 2). Door pepsine, met ammoniumsulfaat neergeslagen, zeer lang te dialyseeren, in oxaalzuur op te lossen en weer zeer lang te dialyseeren, ben ik er in geslaagd een chloorvrije pepsine te bereiden. Wij weten dus nu, dat pepsine in zuiveren toestand vrij is van phosphorus (PEKELHARING) en ook van chloor en dat het chloorgehalte van gewone pepsine aan nog aanklevend of aan gebonden of geadsorbeerd zoutzuur moet worden toegeschreven. De chloorvrije pepsine (3) heb ik voor een aantal proeven gebruikt, zij bleek even werkzaam te zijn als de gewone chloorhoudende.

Eerste gedeelte. Het gedrag van de zuivere pepsine in het elektrische veld. Om de proeven zooveel mogelijk vrij van storingen te doen zijn, heb ik enkele verbeteringen in de methode bij vroeger aangebracht. In de eerste plaats heb ik de capaciteit van de onpolariseerbare elektroden verhoogd. Verder den geheelen toestel in een thermostaat opgesteld bij 25° en ten slotte, althans bij de beslissende grootste proefreeks, het soortelijk gewicht van de pepsine-oplossing verhoogd door een zooveel mogelijk indifferente, neutrale, niet zuurbindende stof, als welke ik rietsuiker heb gekozen. Deze verhooging van het soortelijk gewicht, die ik ook reeds bij soortgelijke proeven met ptyaline had toegepast, maakt, dat vloeistofstroomingen gedurende den stroomdoorgang vrijwel worden uitgesloten. Bij deze wijze van werken werden door mij bij het overigens vrij samengestelde en moeilijk te behandelen toestel, geen storingen meer waargenomen. Intusschen, hoe indifferent rietsuiker bij deze proeven ook schijnt en ook wel zijn moet, men zou toch altijd de opmerking kunnen maken, dat zonder deze stof de gang van zaken een andere geweest zou kunnen zijn. Ik stel er dan ook prijs op, mee te deelen dat in een eerste proefreeks, zonder eenige toevoeging, geheel dezelfde uitkomsten werden verkregen, behalve dat in een enkel geval zoo nu en dan een storing werd waargenomen. Daar bij deze proefreeks de soortelijke gewichten van pepsine-oplossing en zij-vloeistof nagenoeg gelijk waren, moet de storing daaraan worden toegeschreven, dat door den stroom een kleine verhooging van het soortelijk gewicht van de zij-vloeistof werd teweeggebracht, waardoor noodzakelijkerwijze een strooming der vloeistoffen moest plaats vinden. De uitkomsten, die ik met de pepsine-oplossingen, waaraan suiker was toegevoegd, verkregen heb, zijn in de volgende tabel I te zamen gebracht. Men ziet in de tabel, dat in alle proeven pepsine zich anodisch heeft bewogen en dus negatief geladen is. Vroeger hadden wij reeds aangetoond, dat het door toevoegen van eiwit of albumosen

gelukte, om pepsine min of meer een iso-elektrisch punt te doen aannemen. Deze proeven heb ik nu met albumosen herhaald. De uitkomsten van vroeger werden bevestigd, alleen moest ik thans meer albumosen dan vroeger toevoegen, wat te wijten is aan de grootere zuiverheid van de thans door mij gebruikte pepsine.

Men ziet, bij voldoende hoeveelheid albumosen keert de beweging om, zij wordt evenwel nooit zuiver kathodisch. Merkwaardig is, dat aminozuren zich niet met pepsine schijnen te verbinden, niettegenstaande de tegengestelde lading eene verbinding (of adsorptie) zou doen verwachten.

Wij kunnen dus nu met zekerheid zeggen, dat pepsine geen iso-elektrisch punt bezit. Nu dit vastgesteld is, verdient evenwel een punt onze aandacht, dat met deze vondst op het eerste gezicht in

TABEL I. Beweging van pepsine in het electrisch veld. Aan de pepsine-oplossingen is 1% rietsuiker toegevoegd. 20 mgr. pepsine op 50 c.c. Bepaling van het gehalte aan pepsine volgens METT.

N°.	Normaliteit der pepsine-oplossing	Normaliteit der zij-vloeistof	Spanning Volt	Duur der proef uur	Digereerende werking der vloeistof, in m.m. per 48 uur per buisje,	
					aan de Kathode	aan de Anode
1	phosphaat-oploss. $p_H = 4.1$	phosphaat-oploss. $p_H = 4.1$	100	5	0	5.8
2	0.00155 zoutzuur	0.00136 zoutzuur	120	5	0	4.4
3	0.00369 „	0.00330 „	100	5	0.5	4.5
4	0.00621 „	0.00582 „	100	5	0.14	3.1
5	0.0058 „	0.0058 „	80	5	0	3.8
6	0.0064 „	0.0058 „	80	5	0.48	3.5
7	0.0099 „	0.0103 „	90	5	1.0	4.3
8	0.0101 „	0.0101 „	80	5	0.2	3.4
9	0.0169 „	0.0165 „	100	5	1.4	4.8
10	0.0155 „	0.0165 „	80	5	0	3.0
11	0.0314 „	0.0287 „	95	5	0	2.8
12	0.0287	0.0291	90	5	0	3.1
13	0.0582	0.0582	80	5	0	2.4
14	0.0595	0.0592	80	5	0	2.3
15	0.118	0.118	50	5	0	1.8
16	0.235	0.236	20	5	0	1.0

TABEL II. Beweging van pepsine na toevoeging van albumosen; overigens alles als in Tabel I.

N°.	mgr. pepton GRÜBLER	mgr. eigen bereide albumosen	Normaliteit der		Spanning Volt	Duur uur	Digestie in 48 uur, mm. per buisje	
			pepsine-opl.	zij-vloei-stof			aan de Kathode	aan de Anode
1		20	0.0324	0.0310	60	5	0	3.2
2		20	0.0165	0.0155	80	5	0.2	1.6
3	20		0.0301	0.0301	60	5	0	2.1
4		100	0.0314	0.0301	50	5	1.0	1.6
5	100		0.0320	0.0301	50	5	0.2	1.7
6		300	0.0310	0.0303	50	5	2.8	1.4
7	400		0.0349	0.0310	50	5	2.9	1.5
8		100 mgr. glycocoll	0.0330	0.0310	50	5	0	1.4
9		500 „ „	0.0369	0.0301	50	5	0	0.8
10		300 „ leucine	0.0310	0.0310	50	5	0	1.4

strijd schijnt. De zuivere pepsine toch bezit wel een minimum van oplosbaarheid en wel dicht bij het neutrale punt ($p_H = 4$ à 5). Evenwel, bij nader nadenken behoeft dit ons nog niet zoo te bevreemden. De pepsine toch mag zeker niet zoo maar met gewone eiwitstoffen op een lijn gesteld worden. Zij onderscheidt zich bijv. al ten eenenmale van deze door de merkwaardige eigenschap om bij snelle verhitting in zoutzure oplossing te koaguleeren (PEKELHARING). Toch trok dit eigenaardig gedrag van pepsine, geen iso-elektrisch punt en wel een minimum van oplosbaarheid mijn aandacht en heb ik getracht hieromtrent nog iets naders te weten te komen. Reeds PEKELHARING onderstelde de mogelijkheid, dat pepsine een verbinding zou zijn van het eigenlijke enzym met eiwit [1]). Neemt men dit aan, dan zou het gedrag in het elektrisch veld verklaard kunnen worden, wanneer de verbinding in zure oplossing uiteen is gevallen. Is zij dat bij zeer zwak zure oplossing niet, dan zou het voorkomen van een minimum van oplosbaarheid ook geheel duidelijk zijn. Ten gunste van de veronderstelling, dat pepsine werkelijk een verbinding zou zijn, heb ik een paar uitkomsten verkregen. In de eerste plaats bleek in het elektrisch veld in zure oplossing het *enzym* wel anodisch,

[1]) Archives des Sciences biologiques. Tome XI, p 37, 1904.

maar de grootste hoeveelheid *eiwit* kathodisch zich te verplaatsen. De scheiding is evenwel geenszins volledig en is ook geenszins volledig te verwachten; het zou evenwel kunnen zijn, dat het naar de kathode zich bewegende eiwit eigenlijk uit afbraakproducten van pepsine bestond. Wegens de onvolledigheid der scheiding en de moeilijkheid om grootere hoeveelheden te verkrijgen, heb ik hieromtrent nog geen zekerheid verkregen.

In de tweede plaats heb ik bepaald, hoeveel H- en Cl-ionen aan pepsine in zoutzure oplossing worden gebonden. Wanneer de pepsine zooals wij die volgens PEKELHARING bereiden, het enzym zelf is, zou zij, aangezien zij steeds negatief geladen is, niet zooals eiwitstoffen overwegend H-ionen, maar overwegend Cl-ionen moeten binden. Wanneer pepsine evenwel een verbinding is van eiwit met het enzym, is het waarschijnlijk, dat de eiwit-komponente overwegend H-ionen, de enzym-komponente alleen Cl-ionen bindt. Het eigenlijke enzym kan men verwachten, zeer gering in gewicht te zijn en ook slechts zeer geringe hoeveelheden Cl-ionen te binden. Men zou in dit geval dus verwachten, dat er voor de pepsine in het geheel, alles te samen genomen, slechts kleine verschillen met eiwitstoffen te voorschijn zouden treden; dat hoogstens, betrekkelijk zeer geringe hoeveelheden Cl-ionen méér gebonden zouden worden. De bepalingen, met bijzondere zeer kleine elektroden verricht, bevestigden de laatste veronderstelling. De verhouding toch der gebonden H- tot de gebonden Cl-ionen bedroeg bij een zoutzuur-concentratie van:

	0.029 n	$^{H}/_{Cl}$	voor	pepsine	3.00	en voor	albumosen	3.06
en voor	0.0597 n	„	„	„	1.34	„	„	„	1.42
„ „	0.116 n	„	„	„	1.01	„	„	„	1.12

Voor nog sterker zoutzuur, 0.235 n, werd weliswaar de verhouding voor pepsine iets grooter dan voor albumosen, maar voor dit sterke zuur worden de bronnen van fouten bij de bepalingen wellicht zóó groot, dat hier geen waarde aan is te hechten.

Het feit, dat de pepsine, in 't geheel genomen, overwegend H-ionen bindt, is moeilijk overeen te brengen met de veronderstelling, dat de pepsine, zooals wij die bereiden, ook in haar geheel het enzym is. Dit laatste immers is steeds negatief geladen. Ik meen dus, dat mijn proeven steun hebben kunnen leveren voor de veronderstelling, dat de pepsine, zooals wij die volgens PEKELHARING bereiden, een verbinding (of adsorptie-verbinding) is van een hoog samengestelde eiwitstof met het enzym, welk laatste door binding van anionen steeds negatief geladen is. Deze binding van anionen aan

het eigenlijke enzym verraadt zich dan daardoor, dat de verhouding der gebonden ionen H/Cl voor pepsine iets kleiner is dan voor albumosen.

De proeven over de ionen-bindingen hebben nog verschillende andere resultaten opgeleverd; zoo meen ik een juistere waarde voor de oplosbaarheid van merkurochloride te hebben gevonden dan die tot dusverre werd aangenomen.

Verder hebben de bepalingen der Cl-ionen-bindingen aan albumosen ons een vrij nauwkeurig beeld gegeven van de dissociatie van de „eiwit-chloriden". Ik kan daarbij hier nu niet stilstaan.

Tweede gedeelte. Onderzoek omtrent de voorwaarden, waaronder pepsine werkt.

Nu dus gebleken was, dat de beschouwingen van Michaelis omtrent de werking van pepsine niet alle juist kunnen zijn, trachtte ik op andere wijze dan deze onderzoeker eenig nader inzicht in deze werking te verkrijgen. Voorloopig scheen niet veel te verwachten van de beschouwing van den toestand van het enzym, aangezien wij hieromtrent alleen weten, dat het negatief geladen is en waarschijnlijk met anionen gebonden. Daarentegen scheen het wenschelijk, den toestand van het substraat te beschouwen, te meer daar hierop tot dusver zeer weinig de aandacht gevestigd is geweest.

De toestand van eiwitstoffen in oplossingen in verband met de reaktie en met de aanwezigheid van zouten is de laatste jaren dikwijls een onderwerp van onderzoek geweest. Wij weten, dat eiwitstoffen zich met zuren en bases kunnen verbinden; dat de verbindingen, die eenigszins met zouten kunnen worden vergeleken, evenals deze dissocieeren, maar dat bij grootere concentratie van de zuren of bases deze dissociatie terug wordt gedrongen. Het is verder in hooge mate waarschijnlijk, dat de bij de dissociatie zich vormende eiwit-ionen zich hydrateeren, zwellen. Naarmate het eiwit meer geladen is, is de zwelling het grootst. Bij voortdurende toevoeging van zuur aan een eiwitoplossing gaat de zwelling door een maximum; het weder dalen van de zwelling voorbij het maximum kan voor een deel aan het terugdringen der dissociatie worden toegeschreven maar berust daarnevens nog op andere oorzaken.

Wij weten verder, dat zouten invloed hebben op den toestand van de eiwitstoffen en dat zij op zeer verschillende wijzen invloed kunnen oefenen. Bij niet te groote concentratie en in zure of alkalische oplossingen speelt de ontladende en ontzwellende werking der zouten de grootste rol. Verschillende zouten gedragen zich verschillend al naar de ionen, die zij in de oplossing zenden; bepaalde

ionen, voornamelijk het sulfaation, werken evenwel bijzonder sterk ontzwellend.

Bij de bestudeering van de werking van pepsine moest dus met den toestand van het eiwit rekening gehouden worden en bij mijn eerste proefreeksen was mij dit op vrij gemakkelijke wijze mogelijk, door gebruik te maken van een methode, door GRÜTZNER uitgewerkt, om de werking van pepsine te bepalen. Hierbij werkt de pepsine-oplossing op door karmijn gekleurde fibrine. Naarmate deze wordt opgelost, kleurt zich de vloeistof en de sterkte van deze kleur, die een maat is voor de werking der pepsine, wordt langs kolorimetrischen weg bepaald.

Volgens de beschouwingen van MICHAELIS wordt de werking van pepsine eigenlijk geheel beheerscht door de concentratie der waterstof-ionen. Verschillende zuren zouden de pepsine evengoed doen werken als maar deze concentratie dezelfde is. Dit met behulp van de methode van GRÜTZNER nagaande, ben ik evenwel tot geheel andere uitkomsten gekomen. In de eerste plaats bleek, dat voor elk zuur de werking parallel ging met de zwelling van de fibrine. Het optimum voor de vertering lag bij die reaktie, waarbij de zwelling maximaal was. Dit vond ik voor zoutzuur, oxaalzuur, melkzuur, phosphorzuur, zwavelzuur en citroenzuur. De zwelling in azijnzuur vertoont een bijzonderheid ; zij komt niet alleen in waterrijke maar ook in waterarme oplossingen tot stand en ik kreeg het vermoeden, dat in de laatste de zwelling door opnemen van azijnzuur tot stand komt. Azijnzuur en water hebben in hun gedrag wel meer overeenkomst. Hoe dit zij, de werking van pepsine was in de waterrijke oplossingen wel parallel aan de zwelling maar in de waterarme niet meer; wellicht werkt het enzym alleen op door water en niet op door azijnzuur gezwollen eiwit.

Wanneer ik dan verder de werking in oplossingen der verschillende zuren bij hun optimale H-ionen-concentratie vergeleek, bleek dat die werking geenszins gelijk was. Wanneer de beschouwingen van MICHAELIS juist waren, zou men verwachten, dat de optima bij alle zuren dezelfde waren en dat de werkingen daarbij ook gelijk zouden zijn. De toestand toch van de pepsine, die door de C_H bepaald zou worden, zou bij een bepaalde C_H het gunstigst zijn; welk zuur de C_H te weeg brengt doet er verder niet toe. Zooals ik zeide, zijn mijne uitkomsten hiermede geheel in strijd. De volgende Tabel III doet dit duidelijk zien.

De waarden van p_H en C_H vóór de werking der pepsine geven het beste beeld van de optimale reakties; na de digestie zijn deze waarden op verschillende wijze veranderd al naarmate de vertering

TABEL III. De werking van pepsine in oplossingen van verschillende zuren bij de optimale reakties. Duur der werking 5 minuten.

Zuur ter normaliteit		Zwelling van de fibrine	Vertering gemeten op den kolorimeter	Verhouding der werking, zoutzuur = 1 gesteld	Meting der H-ionen-concentratie			
					voor de vertering		na de vertering	
					p_H	c_H	p_H	c_H
zoutzuur	0.016	3.1	2.7	1	2.05	0.0088	2.68	0.0021
oxaalzuur	0.030	2.65	2.2	0.8	2.13	0.0075	2.62	0.0024
melkzuur	0.180	3.54	2.7	1	2.21	0.0062	2.61	0.0025
phosphorzuur	0.074	3.10	2.5	0.9	1.95	0.0113	2.31	0.0050
zwavelzuur	0.010	0.58	spoor	spoor	2.40	0.0040	7.23	5.87×10^{-8}
azijnzuur	0.670	3.16	1.8	0.67	2.55	0.0028	3.18	0.00066
citroenzuur	0.267	2.77	2.3	0.85	2.18	0.0067	2.56	0.0028

meer of minder ver is voortgegaan. Bij zwavelzuur is de reaktie zelfs alkalisch geworden, wat aan een eigenaardige werking van het zwavelzuur moet worden toegeschreven. Ik heb het bij geen een der andere zuren, bij welke concentratie ook, gevonden. Het schijnt, dat het zwavelzuur de ammoniak, die nog aan het karmijn gebonden was, in vrijheid gesteld heeft en zelf door de fibrine of het karmijn gebonden of geadsorbeerd is. Men ziet nu, hoe de optima (dus vóór de werking der pepsine) uiteenloopen, bij phosphorzuur is de C_H het hoogst, 0.011 en bij azijnzuur het laagst nl. 0.003. Verder zien wij ook, hoe zeer de vertering bij de verschillende zuren uiteenloopt; maar ook, dat de zwelling vrijwel parallel met deze vertering gaat, uitgezonderd bij azijnzuur, over welk zuur boven reeds is gesproken. Vooral treft de zeer slechte vertering in de oplossing van zwavelzuur en de daarmede gepaard gaande minimale zwelling. De meening van Michaelis en zijn school, dat het eigenlijk alleen de C_H is, die de werking van pepsine bepaalt, kan ik dus geenszins deelen. Pepsine werkt het best in die oplossingen, waarin de eiwitstoffen het sterkst gezwollen zijn. Dit maximum van zwelling wordt bij verschillende zuren geenszins bij dezelfde H-ionen-concentraties aangetroffen; wanneer zooals bij zwavelzuur, het anion zeer sterk hydrophile eigenschappen heeft, gaat bij betrekkelijk geringe concentratie de werking van dit ion reeds overwegen, het optimum van vertering ligt dan bij lage C_H en de vertering is ook gering, aangezien slechts een geringe zwelling bereikt kan worden.

Nog duidelijker wordt het verband van vertering met zwelling,

wanneer men den invloed van zouten bestudeert. Het was bekend, dat zouten in het algemeen de werking van pepsine remmen. Zelfs keukenzout, in een concentratie zooals in zeewater, doet dit reeds sterk; vooral sulfaten echter oefenen een zeer sterk remmende werking. Tot dusver was omtrent de oorzaak van deze werking der zouten niets bekend, MICHAELIS spreekt van een „Salzwirkung" die zich ook daarin zou uiten, dat de zouten de optima een weinig verschuiven naar den kant van kleinere C_H. Van mijn standpunt wordt echter de werking der zouten geheel duidelijk, en men kan zelfs voorspellen welke zouten sterk en welke slechts zwak zullen remmen. Immers, de zouten hebben grooten invloed op de zwelling van eiwit in verdunde zuren en zij hebben te meer invloed, naarmate hun ionen sterker hydrophiel zijn. Men heeft de zouten van een bepaald metaal, bijv. Na, in een reeks geschreven, zoodanig, dat elk volgend zout de zwelling sterker doet afnemen. Deze reeks geeft dan de anionen in volgorde naar hunnen graad van hydrophilie. Het is nu te verwachten, dat de zouten in dezelfde volgorde de werking van pepsine zullen belemmeren. Ten einde dit te onderzoeken heb ik proeven gedaan met een zevental zouten van natrium, te weten: citraat, acetaat, chloride, chloraat, nitraat, rhodanaat en sulfaat. Een moeilijkheid bij deze proeven was deze, dat ik moest zorgen, dat door de toevoeging van zout de C_H zoo weinig mogelijk veranderde, want met de C_H verandert de lading van het eiwit en hiermede de zwelling. Deze moeilijkheid heb ik vrij goed overwonnen, door als zuur het zwakke melkzuur te nemen. De metingen toonden aan, dat na de toevoeging van zout de C_H slechts onbeduidend was veranderd. In oplossingen van melkzuur, die om en nabij de optimale reaktie hebben, kan men de C_H veel meer laten schommelen vóór men dáárdoor een merkbare verandering in de vertering te zien krijgt. De veranderingen, die ik waarnam, moeten dus aan de werking der zout-ionen worden toegeschreven. Ik laat hier in tabel IV de uitkomsten volgen van de proefreeks, waarbij de zoutconcentratie het kleinst was, en waarbij de uitkomsten het gemakkelijkst te overzien zijn, daar bij grootere zoutconcentraties de invloed op de zwelling spoedig zoo groot wordt, dat deze te klein wordt om haar nog eenigermate juist te schatten.

Men ziet in deze tabel duidelijk de remmende werking der zouten en tevens hun invloed op de zwelling, Verder blijken de invloed op de zwelling en remmende werking parallel te gaan. Alleen bij het nitraat is een kleine afwijking in zoover als hier de verterende werking een weinig grooter is dan bij het chloraat, maar een dergelijk klein verschil kan zeer goed een waarnemingsfout zijn; de gebruikte

TABEL IV. Proeven om den invloed van zouten te bestudeeren. De concentratie der zouten is overal 0.0067 aequivalent. De temperatuur 15°, de concentratie van het melkzuur 0.18 n.

N°.	Zout natrium	Zwelling m.m.	Duur der vertering minuten	Vertering kolorimeter	Vertering herleid op 5 minuten	Bepaling p_H en c_H			
						voor de pepsine-werking		na de pepsine-werking	
						p_H	c_H	p_H	c_H
1	geen	34	5	5.85	5.85	2.646	0.0023	2.248	0.0057
2	citraat	26.8	5	5.3	5.3	2.692	0.0020	2.420	0.0038
3	acetaat	26.5	5	5.1	5.1	2.760	0.0017	2.435	0.0037
4	chloride	25.4	5	4.8	4.8	2.592	0.0026	2.257	0.0055
5	chloraat	25.0	5	4.6	4.6	oplossingen van chloraten kunnen niet gemeten worden.			
6	nitraat	23.8	5	4.8	4.8	2.548	0.0028	2.253	0.0056
7	rhodanaat	18.1	9	2.0	1.1	2.513	0.0031	2.246	0.0057
8	sulfaat	11.7	20	2.8	0.7	2.713	0.0019	2.288	0.0052

methoden toch ter bepaling van de zwelling en van de vertering zijn betrekkelijk ruw.

Bij grootere concentraties der zouten veranderde de volgorde een weinig, maar bleef het parallelisme tusschen invloed op zwelling en op de werking der pepsine bestaan; bij deze grootere concentraties verandert de C_H echter meer en wordt de invloed dus iets minder gemakkelijk te overzien.

De proeven met een reeks van natriumzouten bevestigen dus de veronderstelling, dat de toestand waarin het substraat verkeert, de werking der pepsine bepaalt.

Bij de tot dusverre meegedeelde proeven werd van betrekkelijk ruwe methoden ter bepaling van den toestand van de eiwitstof en van de vertering gebruik gemaakt. Het was noodig proeven te doen, waarbij beide zoo nauwkeurig mogelijk werden bepaald. De toestand van het eiwit, de grootte der deeltjes in de oplossing, het opnemen van water enz. geheel na te gaan is zeer moeilijk. Nu was evenwel uit de voorafgaande proeven gebleken, dat de zwelling een hoofdrol schijnt te spelen, wat trouwens a priori wel begrijpelijk schijnt.

Om deze zwelling te bepalen staan ons verschillende wegen open; wanneer wij evenwel met eiwitoplossingen werken, laat zij zich wel het best met behulp van de viskositeit beoordeelen. En met oplossingen te werken scheen mij voor de nauwkeurige bepalingen wel het meest gewenscht. Moeilijker is het, een nauwkeurig beeld

van de werking der pepsine te krijgen. De formol-titratie laat ons hierbij in den steek. Ik heb mij bediend van een methode, die ook door Sörensen is gebruikt en die neerkomt op het bepalen van de hoeveelheid stikstof, die na een bepaalden tijd, gedurende welken de pepsine gewerkt heeft, niet meer door tannine kan worden neergeslagen.

Bij de bepaling der viskositeit heeft men ter dege rekening te houden met het feit, dat deze in de oplossingen, die tamelijk wat zuur bevatten, vooral in de eerste minuten na de toevoeging van het zuur, vlug terug loopt. Een volkomen juist beeld van de aanvankelijke viskositeit in oplossingen met verschillend zuurgehalte te verkrijgen is niet mogelijk; het maximum bijv. moet men steeds iets te veel aan den kant der lage zuurgehalten vinden. Het bleek mij, dat deze daling der viskositeit door pepsine enorm versneld wordt, zóó, dat in weinige minuten van een verhooging der viskositeit door het zuur niets meer te zien is. De werking door het zuur alleen schijnt dus wel dezelfde te zijn als die, door pepsine-zuur te weeg gebracht. Zij berust wel op een splitsing; men begrijpt hoe ingewikkeld het vraagstuk eigenlijk is: bij de splitsing ontstaan nieuwe producten met andere eigenschappen, dus ook wellicht met iets andere ligging van het maximum van zwelling. De aanvankelijke viskositeit bepaald onmiddellijk na de toevoeging van het zuur, kan ons, als mijne voorstelling juist is, slechts een beeld geven van de werking, die pepsine op het aanvankelijk aanwezige eiwit kan hebben. Het is zeer goed mogelijk, dat de allengs ontstaande produkten een maximale zwelling bij een anderen zuurgraad zouden bezitten als het oorspronkelijke eiwit. Ongelukkig schijnen deze splitsingsprodukten ook in gezwollen toestand weinig invloed op de viskositeit te oefenen, zoodat ons hier de mogelijkheid ontgaat op deze wijze ook voor die splitsingsproducten de zwelling na te gaan. Uit deze beschouwing volgt, dat wij eigenlijk niet kunnen spreken van *het* maximum van zwelling van opgelost eiwit, bij een bepaald zuurgehalte, waarbij pepsine het best werkt, maar dat dit maximum moet veranderen naarmate er andere stoffen gevormd worden, al kan de verandering wel niet groot zijn, omdat ten eerste de splitsingsproducten wat hun eigenschappen betreft, nog veel met eiwit gemeen hebben en ten tweede omdat bij pepsine de splitsing niet zeer ver gaat. Verder komt er nog de practische moeilijkheid, dat gedurende de vertering de reaktie noodwendig moet veranderen. En verder is bekend, dat pepsine, vooral in oplossingen met zeer weinig zuur, maar ook in die met veel zuur haar werkzaamheid langzamerhand verliest. Ten slotte blijkt al uit de verandering der

viskositeit in de oplossingen met veel zuur maar zonder pepsine, dat wij de werking van het zuur alléén ook niet mogen verwaarloozen. Vatten wij alles te samen, dan kunnen wij het volgende opmerken:

1. Bij de bepalingen der viskositeit is het maximum een weinig naar den kant der lage zuurgehalten verschoven door de werking van het zuur.

2. Het is te verwachten, dat de ligging der maxima van zwelling niet geheel dezelfde blijft wanneer het eiwit gesplitst wordt; van de richting dier verandering kunnen wij voorloopig niets zeggen.

3. Pepsine wordt langzamerhand minder werkzaam, vooral in de zwak zure oplossingen, echter ook in de zeer sterk zure oplossingen. Hierdoor wordt, vooral bij langen duur der proef, het optimum der werking van pepsine verschoven naar den kant der sterker zure oplossingen.

4. Het zuur zelf brengt reeds een zekere vertering tot stand, deze komt vooral tot uiting in de oplossingen met sterk zuurgehalte en moet het optimum der vertering in de pepsine-houdende oplossingen naar den kant der sterker zure oplossingen trachten te verschuiven.

Ik heb hierbij wat lang stilgestaan om te laten zien, hoe ingewikkeld het vraagstuk is en vooral ook, om te laten zien, dat men niet kan verwachten een volmaakte overeenkomst te zullen vinden tusschen maximum van zwelling en optimum van werking der pepsine. Ik deel hier nu de uitkomsten mede van een proefreeks met gedialyseerd en gefiltreerd paardenserum.

Wanneer wij de viskositeit grafisch voorstellen als functie van p_H, blijkt het maximum bij $p_H = 2.5$ te liggen. Het optimum van de pepsine-werking ligt bij $p_H = 1.7$. Sörensen geeft voor dit optimum waarden van 1.6 tot 2.26 al naar den duur der vertering. Houden wij ook deze waarden, die zeer betrouwbaar zijn, in het oog, en herinneren wij ons de boven vermelde oorzaken voor een uiteenloopen der maxima van viskositeit en zwelling, dan meen ik, dat ook deze proeven weer de veronderstelling bevestigen, dat de werking van pepsine bepaald wordt niet door de concentratie der H-ionen alleen, maar vooral door den toestand van het substraat en wel in de eerste plaats door de zwelling.

Natuurlijk moeten de onderzoekingen met eiwitoplossingen voortgezet worden en uitgebreid tot andere zuren en moet ook hier de invloed van zouten worden nagegaan.

Intusschen ligt het voor de hand ook bij andere enzymen dergelijke beschouwingen toe te passen. De lijn, die de viskositeit (en dus ook de zwelling) als functie van p_H voorstelt, vertoont zeer veel overeenkomst met de lijn, die de werking van vele enzymen,

TABEL V. Bepaling der werking van pepsine op gedialyseerd en gefiltreerd paardenserum in 4 uren bij 37°; bepaling der viskositeit in deze oplossingen met onwerkzaam pepsine bij 18°.

De pepsine-oplossing bevatte 50 mg. pepsine op 50 c.c. zeer verdunde oxaalzuur-oplossing. Er werd voor elke eiwitoplossing 5 c.c. gebruikt. De bepaling der viskositeit werd uitgevoerd 5 minuten na menging van het eiwit met het zuur; voor deze proeven was de pepsine-oplossing geïnaktiveerd. De bepalingen geschiedden bij 18° aangezien het bij 37° geheel onmogelijk is, eenigermate waarden te verkrijgen, die den aanvankelijken toestand weergeven. Natuurlijk werden hier viskosimeter, vloeistoffen, pipetten enz. van te voren op juist 18° gebracht, zoodat na de menging niet langer dan 5 minuten behoefde gewacht te worden.

N°.	10 ccm serum + ccm water	Zoutzuur 0.5016 in ccm	Viskosimeter afloop-tijd	Procent N door tannine niet neer te slaan	Bepaling p_H en c_H			
					voor de werking van pepsine		na de werking van pepsine	
					p_H	c_H	p_H	c_H
1	10	0	127.2	1.52	5.383	4.14×10^{-6}	5.462	3.454×10^{-6}
2	9.7	0.3	134.2	6.11	3.893	0.00013	4.407	3.92×10^{-5}
3	9.3	0.7	163.8	13.07	3.141	0.00072	3.834	1.47×10^{-4}
4	9.0	1.0	178.8	18.03	2.695	0.0020	3.525	2.99×10^{-4}
5	8.6	1.4	179.6	23.47	2.257	0.0055	3.246	5.67×10^{-4}
6	8.2	1.8	172.0	25.0	1.973	0.0106	2.809	0.00155
7	7.7	2.3	162.5	25.66	1.744	0.018	2.175	0.0067
8	6.5	3.5	148.0	25.09	1.436	0.0366	1.632	0.0234
9	4.0	6.0	142.2	25.09	1.150	0.0708	1.231	0.0588

die hydrolyse bewerken, als functie van p_H voorstelt; zoo bij trypsine en ook bij ptyaline [1]) en men krijgt het vermoeden, dat ook bij deze andere enzymen de toestand van het substraat in de eerste plaats in het oog moet worden gehouden.

[1]) Zie de verhandeling van VAN TRIGT en RINGER in deze Verslagen van 30 November 1912, Dl. XXI, 1e gedeelte, p. 858, (1912).

Scheikunde. De heer SCHREINEMAKERS biedt eene mededeeling aan over: *„In-, mono- en divariante evenwichten" II.*

5. *Ternaire systemen.* [1])

In een invariant punt van een ternair stelsel treden vijf phasen op, die wij 1, 2, 3, 4 en 5 zullen noemen; dit punt is dus een quintupelpunt. Van dit punt gaan dus vijf kurven uit, die wij volgens onze vroegere notatie (1), (2), (3), (4) en (5) zullen noemen. Verder vindt men $\frac{1}{2}(n+2)(n+1) = 10$ velden, n.l. 123, 124, 134, 234, 125, 135, 235, 145, 245 en 345.

Wij noemen de drie componenten, waaruit het ternaire stelsel opgebouwd is: A, B en C; de vijf phasen kunnen dan voorgesteld worden door vijf punten van het vlak $A\,B\,C$. Deze vijf punten kunnen, zooals in fig. 1, 3 en 5 aangegeven is, op drieerlei wijzen ten opzichte van elkaar liggen. In fig. 1 vormen zij de hoekpunten van een vijfhoek; in fig. 3 vormen zij den vierhoek 1 2 5 3, binnen welken het punt 4 ligt; in fig. 5 vormen zij den driehoek 1 2 5, binnen welken de punten 3 en 4 liggen.

Wij kunnen fig. 3 en 5 echter ook als vijfhoeken beschouwen; in elk dezer zijn de zijden volnit getrokken en de diagonalen gestippeld. Wij noemen fig. 3 een monoconcaven en fig. 5 een biconcaven vijfhoek.

Wij kunnen fig. 3 op verschillende wijzen tot een monoconcaven vijfhoek maken; wij doen dit echter op de volgende wijze. Wij trekken in den vierhoek, binnen welken het punt 4 ligt, de diagonalen 15 en 23. Deze verdeelen den vierhoek in vier driehoeken; binnen één dezer driehoeken ligt het punt 4. Wij vereenigen nu de hoekpunten 1 en 2 van dezen driehoek met het punt 4 en beschouwen de lijnen 1 4 en 2 4 als zijden van den vijfhoek, zoodat een monoconcave vijfhoek ontstaat.

Om fig. 5 in een vijfhoek te veranderen trekken wij door de punten 3 en 4 eene rechte lijn; deze snijdt twee zijden van den driehoek, in ons geval de zijden 1 2 en 1 5. Wij vervangen de zijde 1 2 nu door de beide lijnen 1 4 en 2 4, de zijde 1 5 door de lijnen 1 3 en 3 5, zoodat een biconcave vijfhoek ontstaat.

In de fig. 1, 3 en 5 zijn de hoekpunten op de volgende wijze genummerd. Wij nemen een willekeurig hoekpunt en noemen dit het punt 1; van dit hoekpunt gaan twee diagonalen uit. Wij gaan

[1]) Voor eene andere behandeling zie men F. A. H. SCHREINEMAKERS. Die heterogenen Gleichgewichte von H. W. BAKHUIS ROOZEBOOM III[1]. 218.

nu langs een dezer diagonalen naar een ander hoekpunt en noemen dit 2; van dit punt gaan wij weder langs een diagonaal naar een ander hoekpunt, dat wij 3 zullen noemen; op dezelfde wijze gaan wij van punt 3 naar punt 4 en van dit naar punt 5. (Men zie de fig. 1, 3 en 5). Wij noemen deze volgorde „de diagonale volgorde". Uit onze verdere beschouwingen zal blijken, waarom deze bepaalde volgorde is gekozen.

I. Wij zullen thans het P, T-diagram afleiden, als de vijf phasen, zooals in fig. 1, de hoekpunten vormen van een convexen vijfhoek.

Daar de lijnen 23 en 45 elkaar snijden, volgt voor de phasen van kurve (1):

$$\left.\begin{array}{l} 2 + 3 \rightleftarrows 4 + 5 \\ (2)\,(3) \mid (1) \mid (4)\,(5) \end{array}\right\} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

Voor de phasen van kurve (2) vindt men:

$$\left.\begin{array}{l} 3 + 4 \rightleftarrows 1 + 5 \\ (3)\,(4) \mid (2) \mid (1)\,(5) \end{array}\right\} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

Wij teekenen nu in een P, T-diagram (fig. 2) willekeurig de kurven (1) en (2); om de gedachten te bepalen nemen wij (2) links van (1). In verband hiermede zijn de bovenstaande reacties dadelijk zoo geschreven, dat ook hierin kurve (2) links van (1) ligt. [Ter onderscheiding van „rechts" en „links" van eene kurve hebben wij vroeger aangenomen dat wij in het invariante punt op deze kurve staan met het gezicht naar het stabiele gedeelte].

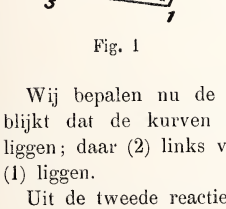


Fig. 1

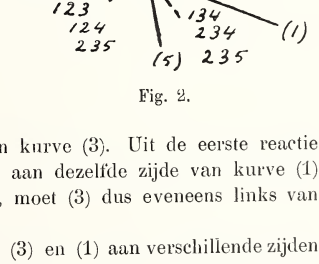


Fig. 2.

Wij bepalen nu de ligging van kurve (3). Uit de eerste reactie blijkt dat de kurven (2) en (3) aan dezelfde zijde van kurve (1) liggen; daar (2) links van (1) ligt, moet (3) dus eveneens links van (1) liggen.

Uit de tweede reactie blijkt dat (3) en (1) aan verschillende zijden

van (2) liggen; daar volgens onze aanname kurve (1) rechts van (2, ligt, moet (3) dus links van (2) liggen.

Wij vinden dus: kurve (3) ligt links van (1) en van (2); kurve (3) ligt dus, zooals in fig. 2 ook geteekend, tusschen het stabiele deel van kurve (2) en het metastabiele deel van kurve (1).

Wij bepalen nu de ligging van kurve (4). Uit de eerste reactie volgt dat (4) rechts van (1) ligt; uit de tweede blijkt dat (4) links van (2) ligt. Kurve (4) moet dus, zooals in fig. 2 ook geteekend, tusschen de metastabiele deelen der kurven (1) en (2) liggen.

Ten slotte moeten wij nog de ligging van kurve (5) bepalen. Uit de bovenstaande reacties blijkt dat kurve (5) rechts van (1) en van (2) ligt. Kurve (5) ligt dus binnen den hoek, gevormd door het stabiele deel van kurve (1) en het metastabiele deel van kurve (2). Binnen dezen hoek vindt men echter ook nog het metastabiele deel van kurve (3); wij moeten dus nu nog onderzoeken hoe kurve (5) ten opzichte van kurve (3) ligt. Wij nemen daartoe de reactie tusschen de phasen van kurve (3); wij vinden uit fig. 1:

$$\left.\begin{array}{c} 4 + 5 \rightleftarrows 1 + 2 \\ (4)\,(5) \mid (3) \mid (1)\,(2) \end{array}\right\} \quad \ldots\ldots\ldots \quad (3)$$

Daar wij reeds weten dat (1) en (2) rechts van (3) liggen, hebben wij bovenstaande reactie reeds dadelijk zoo geschreven, dat ook hierin (1) en (2) rechts van (3) liggen. Hieruit blijkt nu dadelijk dat (5) links van (3) moet liggen. In verband met het vorige blijkt dus dat kurve (5) tusschen de metastabiele deelen der kurven (2) en (3) moet liggen.

Behalve de reacties 1, 2 en 3 kunnen wij uit fig. 1 nog twee andere reacties afleiden; deze hebben betrekking op de phasen der kurven (4) en (5). Ofschoon deze reacties niet meer noodig zijn, daar de ligging der vijf kurven ten opzichte van elkaar reeds volkomen bepaald is, zoo kunnen zij toch ter bevestiging dienen. Wij vinden:

$$\begin{array}{c} 1 + 5 \rightleftarrows 2 + 3 \\ (1)\,(5) \mid (4) \mid (2)\,(3) \end{array} \qquad \text{en} \qquad \begin{array}{c} 1 + 2 \rightleftarrows 3 + 4 \\ (1)\,(2) \mid (5) \mid (3)\,(4) \end{array}$$

De hieruit volgende kurvenverdeeling is eveneens met fig. 2 in overeenstemming.

Wij moeten thans nog de verdeeling der velden afleiden.

Tusschen de kurven (1) en (2) breidt zich het veld $(12) = 345$, tusschen (1) en (3) het veld $(13) = 245$, tusschen (1) en (4) het veld $(14) = 235$ en tusschen (1) en (5) het veld $(15) = 234$ uit. Bij het teekenen dezer velden bedenke men dat een veldhoek steeds kleiner

dan 180° is. Bepaalt men op overeenkomstige wijze de ligging der andere velden, dan vindt men eene verdeeling als in fig. 2.

Uit fig. 2 blijkt het volgende. Beweegt men zich, uitgaande van een punt der kurve (1), om het quintupelpunt, dan is de volgorde der kurven: (1), (2), (3), (4), (5) of de omgekeerde volgorde (1), (5), (4), (3), (2); wij zullen dit zóó uitdrukken:

„De kurven volgen elkaar in fig. 2 in diagonale volgorde op".

Verder blijkt dat de verdeeling der kurven in zoo verre symmetrisch is, dat men tusschen elke twee kurven het metastabiele deel van eene andere kurve vindt. Ook ziet men dat de velden symmetrisch ten opzichte der verschillende kurven verdeeld zijn.

Deze symmetrische ligging van kurven en velden ten opzichte van elkaar heeft natuurlijk zijn grond in fig. 1; deze is nl. ook in zooverre symmetrisch, dat elke phase buiten den vierhoek ligt, die door de vier andere phasen wordt gevormd.

Verder zien wij in fig. 2 ook weer den regel bevestigd, dat elk veld, dat zich over het metastabiele of stabiele deel eener kurve (F_μ) uitbreidt, de phase F_μ bevat. Nemen wij bv. kurve (1); over het stabiele deel dezer kurve breidt zich het veld 134, over het metastabiele deel breiden zich de velden 124, 125 en 135 uit; elk dezer velden bevat de phase 1.

Type II. Wij beschouwen thans het geval dat de vijf phasen de hoekpunten van een monoconvexen vijfhoek vormen (fig. 3). Om de ligging der kurven (1)—(5) te bepalen nemen wij de vijf reacties:

$$\left.\begin{array}{cc} 4+5 \rightleftarrows 2+3 & 1+5 \rightleftarrows 3+4 \\ (4)\,(5)\mid(1)\mid(2)\,(3) & (1)\,(5)\mid(2)\mid(3)\,(4) \\ 1+2+5 \rightleftarrows 4 & 2+3 \rightleftarrows 1+5 \\ (1)\,(2)\,(5)\mid(3)\mid(4) & (2)\,(3)\mid(4)\mid(1)\,(5) \\ 4 \rightleftarrows 1+2+3 & \\ (4)\mid(5)\mid(1)\,(2)\,(3) & \end{array}\right\} \quad . \quad . \quad (4)$$

Wij teekenen nu in een P, T-diagram (fig. 4) de kurven (1) en (2); om de gedachten te bepalen nemen wij (2) rechts van (1). In verband hiermede zijn de bovenstaande reacties, die op de phasen der kurven (1) en (2) betrekking hebben, dadelijk zoo geschreven, dat hierin kurve (2) rechts van (1) ligt.

Uit de eerste en tweede der bovenstaande reacties volgt dadelijk, dat kurve (3) rechts van (1) en (2) ligt. Kurve (3) ligt dus, zooals in fig. 4 ook geteekend, binnen den hoek, gevormd door het stabiele stuk van kurve (2) en het metastabiele stuk van kurve (1).

Uit de eerste en tweede der bovenstaande reacties volgt ook

dadelijk, dat kurve (4) links van (1) en rechts van (2) ligt. Kurv (4) ligt dus tusschen de metastabiele deelen der kurven (1) en (2), en omgekeerd ligt het metastabiele deel van (4) tusschen de stabiele deelen der kurven (1) en (2). Dit is in fig. 4 dan ook geteekend.

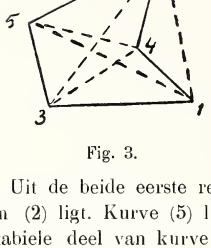


Fig. 3.

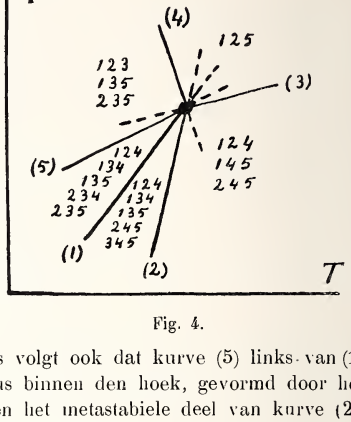


Fig. 4.

Uit de beide eerste reacties volgt ook dat kurve (5) links van (1) en (2) ligt. Kurve (5) ligt dus binnen den hoek, gevormd door het stabiele deel van kurve (1) en het metastabiele deel van kurve (2). (Zie fig. 4). Deze hoek wordt echter door het metastabiele deel van kurve (3) in twee stukken gedeeld, zoodat wij nog de ligging van (5) en (3) ten opzichte van elkaar moeten kennen. Wij kunnen dit doen met behulp van de derde der bovenstaande reacties; hieruit blijkt nl. dat de kurven (1), (2) en (5) aan dezelfde zijde van kurve (3) liggen; kurve (5) ligt dus aan de linkerzijde van (3) dus binnen den hoek, gevormd door het stabiele stuk van kurve (1) en het metastabiele stuk van (3). (Zie fig. 4).

Wij hebben, voor de bepaling van de onderlinge ligging der vijf kurven, slechts de drie eerste reacties gebruikt; men ziet dat de verdeeling ten opzichte van de kurven (4) en (5), die uit de beide laatste reacties volgt, ook met fig. 4 in overeenstemming is.

Bepaalt men, op de boven besproken wijze, de verdeeling der velden, dan vindt men deze zooals in fig. 4 aangegeven.

Uit fig. 4 blijkt dat ook weer in dit geval de kurven elkaar in diagonale volgorde opvolgen. De verdeeling der kurven is echter niet meer symmetrisch; tusschen de kurven (1) en (5) en tusschen (2) en (3) vindt men geene metastabiele kurve; tusschen (1) en (2) vindt men het metastabiele deel van ééne kurve (n.l. van kurve (4)); tusschen (3) en (4) en evenzoo tusschen (4) en (5) vindt men

twee metastabiele kurven. Dit is ook in overeenstemming met fig. 3; hierin heeft phase 4 een bijzondere ligging ten opzichte van de phasen 1 en 2; dit is in fig. 4 ook met kurve (4) ten opzichte van de kurven (1) en (2) het geval. In fig. 3 heeft phase 4 ook eene bijzondere ligging ten opzichte van de phasen 3 en 5; dit is in fig. 4 ook weer met kurve (4) ten opzichte van de kurven (3) en (5) het geval.

Ook zien wij in fig. 4 weer den regel bevestigd, dat elk veld, dat zich over het metastabiele of stabiele deel eener kurve (F_p) uitstrekt, de phase F_p bevat. Nemen wij b.v. kurve (1); over het stabiele deel dezer kurve breiden zich de velden 124 en 134, over het metastabiele breiden zich de velden 125 en 135 uit; elk dezer velden bevat de phase 1.

De velden 125 en 135 breiden zich uit over de metastabiele deelen der kurven (1) en (5); beide velden bevatten de phasen (1) en (5). Het veld 124 breidt zich over de kurven (1) en (2) uit; het bevat dan ook de phasen 1 en 2.

Type III. Wij beschouwen thans nog het geval dat de vijf phasen de hoekpunten van een biconvexen vijfhoek vormen (fig. 5). Om de ligging der vijf kurven ten opzichte van elkaar te bepalen, nemen wij de reacties:

$$\left.\begin{array}{cc} 2+3 \rightleftarrows 4+5 & 3 \rightleftarrows 1+4+5 \\ (2)\,(3) \mid (1) \mid (4)\,(5) & (3) \mid (2) \mid (1)\,(4)\,(5) \\ 4 \rightleftarrows 1+2+5 & 1+2+5 \rightleftarrows 3 \\ (4) \mid (3) \mid (1)\,(2)\,(5) & (1)\,(2)\,(5) \mid (4) \mid (3) \\ 1+2+3 \rightleftarrows 4 & \\ (1)\,(2)\,(3) \mid (5) \mid (4) & \end{array}\right\} \quad . \quad . \quad (5)$$

Wij teekenen nu in een P,T-diagram (fig. 6) de kurven (1) en

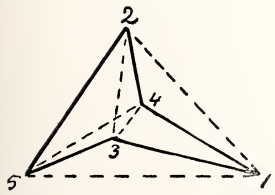


Fig. 5.

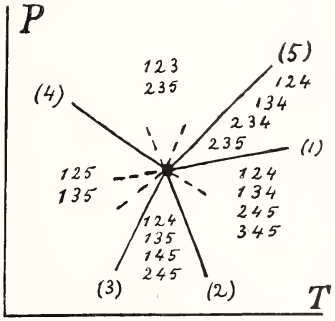


Fig. 6.

(2); wij nemen kurve (2) links van (1). In verband hiermede zijn de beide eerste der bovenstaande reacties dadelijk zoo geschreven, dat ook hierin (2) links van (1) ligt.

Uit de beide eerste reacties volgt ook dadelijk de ligging van kurve (3), n.l. links van (1) en van (2); wij moeten in fig. 6 kurve (3) dus teekenen binnen den hoek, gevormd door het stabiele deel van kurve (2) en het metastabiele deel van kurve (1).

Uit de beide eerste reacties volgt ook dat kurve (4) rechts van (1) en van (2) ligt; zij ligt in fig. 6 dus binnen den hoek, die door het stabiele deel van kurve (1) en het metastabiele deel van (2) wordt gevormd. Binnen dezen hoek ligt echter ook het metastabiele deel van de reeds bepaalde kurve (3); wij moeten dus nog de ligging van kurve (4) ten opzichte van kurve (3) onderzoeken. Dit volgt uit de derde reactie; wij weten n.l. reeds uit het vorige dat (1) en (2) rechts van (3) liggen (in verband hiermede is de derde reactie dan ook zoo geschreven, dat hierin (1) en (2) rechts van (3) liggen), zoodat (4) links van (3) moet vallen. Hieruit volgt dat (4) binnen den hoek ligt, gevormd door de metastabiele deelen van kurve (2) en (3).

Uit de beide eerste reacties volgt ook nog dat kurve (5) rechts van (1) en van (2) ligt; kurve (5) moet dus binnen den hoek liggen, gevormd door het stabiele deel van (1) en het metastabiele van (2). Deze hoek wordt door het stabiele deel van kurve (4) en het metastabiele deel van kurve (3) in drie stukken verdeeld, zoodat wij nog moeten onderzoeken binnen welk dezer stukken de kurve (5) valt. Dit blijkt dadelijk uit de derde reactie, waaruit blijkt dat kurve (5) rechts van (3) ligt. Kurve (5) moet dus liggen binnen den hoek, gevormd door het metastabiele deel van kurve (3) en het stabiele deel van kurve (1).

Wij hebben, voor de bepaling van de onderlinge ligging der vijf kurven, slechts de drie eerste reacties gebruikt. De verdeeling der kurven, die uit de beide laatste reacties volgt, is ook met fig. 6 in overeenstemming.

Bepaalt men, zooals vroeger aangegeven, de verdeeling der velden, dan vindt men deze zooals in fig. 6 aangegeven.

Uit fig. 6 blijkt dat ook weer in dit geval de kurven elkaar in diagonale volgorde opvolgen. De verdeeling der kurven is niet symmetrisch. De phasen 2 en 5 (fig. 5) liggen op dezelfde wijze ten opzichte van 1, 3 en 4, de phasen 3 en 4 ten opzichte van 1, 2 en 5, terwijl phase 1 eene bijzondere ligging heeft ten opzichte der andere. Dit komt dan ook in de ligging der kurven in fig. 6 te voorschijn.

Ook zien wij in fig. 6 weer den regel bevestigd, dat elk veld, dat zich over het metastabiele of stabiele deel eener kurve (Fp) uitstrekt, de phase Fp bevat.

Over het metastabiele deel van kurve (1) breidt zich het veld 1 2 5, over het stabiele deel breiden zich de velden 1 2 4, 1 3 4 en 1 3 5 uit; elk dezer velden bevat de phase 1.

De metastabiele deelen der kurven (1), (2) en (5) liggen in het veld, dat door de kurven (3) en (4) begrensd wordt; dit veld bevat dan ook de phasen 1, 2 en 5.

Vat men de boven verkregen uitkomsten samen, dan blijkt het volgende.

1°. Er bestaan drie typen van P, T-diagrammen.

a) als in fig. 2, als de vijf phasen de hoekpunten van een convexen vijfhoek (fig. 1) vormen;

b) als in fig. 4, als de vijf phasen de hoekpunten van een monoconcaven vijfhoek (fig. 3) vormen;

c) als in fig. 6, als de vijf phasen de hoekpunten van een biconcaven vijfhoek (fig. 5) vormen.

2°. De drie typen verschillen van elkaar door de ligging der metastabiele deelen der kurven en door de verdeeling der velden; zij stemmen daarin met elkaar overeen, dat de kurven elkaar in diagonale volgorde opvolgen.

Om de verkregen uitkomsten op andere wijze te formuleeren zullen wij een groep van kurven, die op elkaar volgen, zonder dat er tusschen hen metastabiele deelen van kurven optreden, een „bundel" noemen. In fig. 6 vormen (5), (1) en (2) dus een bundel, dien wij, daar hij uit drie kurven bestaat, een „driekurvigen" bundel zullen noemen; kurve (3) vormt een „eenkurvigen" bundel; hetzelfde geldt voor kurve (4).

In fig. 4 vormen (1) en (5) een „tweekurvigen" bundel; hetzelfde geldt voor (2) en (3); kurve (4) vormt een éénkurvigen bundel.

In fig. 2 vormt elk der kurven een „eenkurvigen" bundel.

Men kan de onder 1°. samengevatte uitkomsten nu op de volgende wijze uitdrukken.

Er bestaan drie typen van P, T-diagrammen; vormen de vijf phasen de hoekpunten van:

a) een convexen vijfhoek (fig. 1), dan vormen in het P, T-diagram de vijf kurven vijf "eenkurvige" bundels (fig. 2).

b) een monoconcaven vijfhoek (fig. 3), dan vormen in het P, T-diagram de vijf kurven twee „tweekurvige" bundels en een „eenkurvigen" (fig. 4).

c) een biconcaven vijfhoek (fig. 5), dan vormen in het P,T-diagram de vijf kurven een „driekurvige" en twee „eenkurvige" bundels.

Men kan de verkregen uitkomsten ook op de volgende wijze toepassen.

Kent men de ligging der vijf kurven van een P,T-diagram, dan is het gemakkelijk te beoordeelen tot welk der typen 2, 4 of 6 dit diagram behoort. Hieruit volgt dan dadelijk de ligging der vijf phasen ten opzichte van elkaar nl. of zij de hoekpunten van een convexen, monoconcaven of biconcaven vijfhoek vormen.

Wij zullen thans een voorbeeld bespreken van de verdeeling der kurven, die van een quintupelpunt uitgaan, zooals deze experimenteel in het systeem: water, $CuCl_2$ en KCl is gevonden. In dit systeem treden als vaste phasen op: KCl, $CuCl_2.2H_2O$ en de dubbelzouten $CuCl_2.2KCl.2H_2O$ en $CuCl_2.KCl$. Wij gebruiken de volgende afkortingen: $CuCl_2.2H_2O = Cu_2$; $CuCl_2.2KCl.2H_2O = D_{1.2.2}$ en $CuCl_2.KCl = D_{1.1}$. Den damp, die in dit stelsel alleen uit water bestaat, stellen wij door G voor.

In fig. 7 zijn de experimenteel bepaalde evenwichten voorgesteld; ter wille der duidelijkheid is deze figuur sterk geschematiseerd; zij zou anders veel grooter moeten zijn; zoo ligt b.v. het punt Cu_2 veel te dicht bij het punt $CuCl_2$, het punt $D_{1.2.2}$ veel te dicht bij de zijde $CuCl_2$—KCl, enz. Toch is er rekening mede gehouden, dat de verschillende punten, die wij moeten beschouwen, onderling in fig. 7 dezelfde vijfhoeken vormen, als dit in werkelijkheid het geval is.

Bij de temperatuur $T_f = 56.1°$ treedt het evenwicht:

$$Cu_2 + D_{1.2.2} + D_{1.1} + L_f + G$$

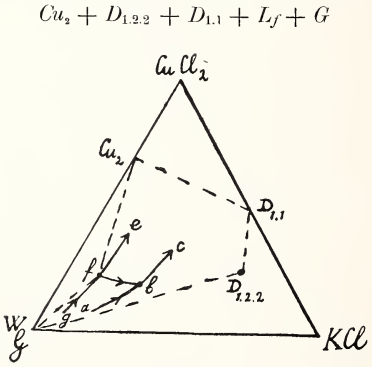


Fig. 7.

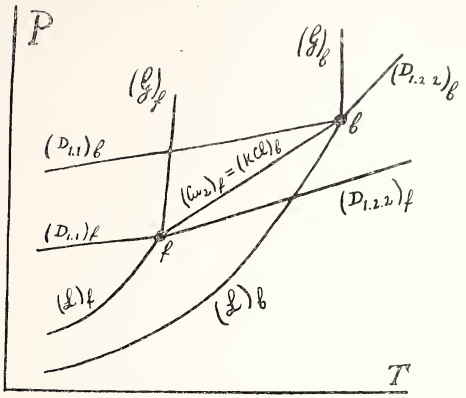


Fig. 8.

bij $T_b = 93.3°$ treedt het evenwicht:

$$KCl + D_{1.2.2} + D_{1.1} + L_b + G$$

op. Daar de damp G alleen uit water bestaat, vallen in fig. 7 de punten W en G samen.

Van het punt f gaan natuurlijk vijf kurven uit; deze zijn:

$$\begin{aligned}
(Cu_2)_f &= D_{1.2.2} + D_{1.1} + L + G \\
(D_{1.2.2})_f &= Cu_2 + D_{1.1} + L + G \\
(D_{1.1})_f &= Cu_2 + D_{1.2.2} + L + G \\
(L)_f &= Cu_2 + D_{1.2.2} + D_{1.1} + G \\
(G)_f &= Cu_2 + D_{1.2.2} + D_{1.1} + L
\end{aligned}$$

Om aan te geven, dat deze kurven van het punt f uitgaan, is buiten de haakjes de letter f aangebracht. In fig. 7 stelt gf de oplossingen van het evenwicht $(D_{1.1})_f$, fe die van het evenwicht $(D_{1.2.2})_f$ en fb die van het evenwicht $(Cu_2)_f$ voor. De pijltjes geven de richting aan, waarin de temperatuur toeneemt.

Van het punt b gaan eveneens vijf kurven uit; deze zijn:

$$\begin{aligned}
KCl_b &= D_{1.2.2} + D_{1.1} + L + G \\
(D_{1.2.2})_b &= KCl + D_{1.1} + L + G \\
(D_{1.1})_b &= KCl + D_{1.2.2} + L + G \\
(L)_b &= KCl + D_{1.2.2} + D_{1.1} + G \\
(G)_b &= KCl + D_{1.2.2} + D_{1.1} + L
\end{aligned}$$

De evenwichten $(Cu_2)_f$ en $(KCl)_b$ zijn, zooals uit de optredende phasen blijkt, dezelfde. In fig. 7 stelt fb de oplossingen van het

evenwicht $(KCl)_b$, bc die van het evenwicht $(D_{1.2.2})_b$ en ab die van het evenwicht $(D_{1.1})_b$ voor.

Fig. 8 geeft eene ter wille der duidelijkheid eenigszins geschematiseerde teekening van het experimenteel bepaalde P,T-diagram [2]). Het punt f stelt het quintupelpunt met de phasen:

$$Cu_2,\ D_{1.2.2},\ D_{1.1},\ L_f \text{ en } G$$

voor; de temperatuur is 56.1°, de druk is ± 73 mm. kwik.

De van dit punt uitgaande kurven $(Cu_2)_f$, $(D_{1.2.2})_f$, $(L)_f$ en $(D_{1.1})_f$ zijn experimenteel bepaald. Kurve $(G)_f$ is niet bepaald; het is echter wel duidelijk dat zij in fig. 8 steil naar boven moet loopen en wel een weinig naar rechts of naar links.

De vijf phasen van het quintupelpunt vormen in fig. 7 een monoconcaven vijfhoek; zijn zijden Gf, fCu_2, $Cu_2\ D_{1.1}$, $D_{1.1}\ D_{1.2.2}$ en $D_{1.2.2}\ G$ zijn in fig. 7 gestippeld. [Het punt f komt dus overeen met het punt 4, de punten G en Cu_2 met de punten 1 en 2 van fig. 3]. Neemt men een diagonale volgorde der phasen, dan heeft men, van G uitgaande:

$$G,\ Cu_2,\ D_{1.2.2},\ L_f \text{ en } D_{1.1}.$$

In het P,T-diagram moet dus de volgorde

$$(G)_f,\ (Cu_2)_f,\ (D_{1.2.2})_f,\ (L)_f,\ (D_{1.1})_f$$

optreden, die, zooals uit fig. 8 blijkt, ook experimenteel is gevonden.

De metastabiele verlengden der kurven zijn in fig. 8 niet geteekend; men vindt deze door dezelfde redeneering, die ons tot fig. 4 heeft geleid. Voor zoover enkele dezer metastabiele toestanden gerealiseerd zijn, zijn deze hiermede in overeenstemming.

Het punt b stelt het quintupelpunt met de phasen:

$$KCl,\ D_{1.2.2},\ D_{1.1},\ L_b \text{ en } G$$

voor; de temperatuur is 93.3°, de druk ± 340 m.m. Hg.

De van dit punt uitgaande kurven zijn experimenteel bepaald, behalve de kurve $(G)_b$; het is echter duidelijk dat deze in fig. 8 steil naar boven moet loopen en wel een weinig naar rechts of naar links.

De vijf phasen vormen in fig. 7 een biconcaven vijfhoek, wiens zijden $W.b$, $b.D_{1.1}$, $D_{.1}.D_{1.2.2}$, $D_{1.2.2}.KCl$ en $KCl.G$ zijn. [Het punt $D_{1.1}$ komt dus met het punt 1, de punten b en $D_{1.2.2}$ met de punten 3 en 4 van fig. 5 overeen.] Neemt men eene diagonale volgorde der phasen, dan heeft men, van punt G uitgaande: G,

[1]) W. Meyerhoffer. [Zeitschr. f. phys. Chem. 3, 336 (1889); 5, 97 (1890)] bepaalde de samenstellingen der oplossingen der quadrupelkurven; J. G. C. Vriens. [Zeitschr. f. phys. Chem. 7, 194 (1891)] heeft de dampspanningen van verschillende punten dezer kurven gemeten.

[2]) J. G C. Vriens, l c. fig. 6, pg. 208.

$D_{1.2.2}$, L_b, KCl en $D_{1.1}$. In het P,T-diagram moet de volgorde der kurven dus zijn:

$$(G)_b, \quad (D_{1.2.2})_b \quad (L)_b, \quad (KCl)_b, \quad (D_{1.1})_b$$

Zooals uit fig. 8 blijkt, is deze volgorde ook experimenteel gevonden. De metastabiele deelen dezer kurven (in fig. 8 niet geteekend) vindt men door eene zelfde redeneering, die ons tot fig. 6 heeft geleid.

(*Wordt vervolgd.*)

Wiskunde. — De Heer W. KAPTEYN biedt eene mededeeling aan van den Heer J. G. RUTGERS: „*Over een lineaire integraalvergelijking van* VOLTERRA *van de eerste soort, wier kern een* BESSEL*'sche functie bevat*".

(Mede aangeboden door den Heer JAN DE VRIES).

Onder de weinige toepassingen, die van SONINE's uitbreiding van ABEL's integraalvergelijking gegeven zijn[1]), kunnen we rangschikken de integraalvergelijking:

$$f(x) = \Gamma(1-\lambda)\left(\frac{z}{2}\right)^{\lambda}\int_a^x (x-\xi)^{-\frac{\lambda}{2}} I_{-\lambda}(z\sqrt{x-\xi})\, u(\xi)\, d\xi \quad . \quad . \quad (1)$$

met de oplossing:

$$u(x) = \frac{\sin \lambda\pi}{\pi}\,\Gamma(\lambda)\left(\frac{iz}{2}\right)^{1-\lambda}\int_a^x (x-\xi)^{-\frac{1-\lambda}{2}} I_{-(1-\lambda)}(iz\sqrt{x-\xi})\, f'(\xi)\, d\xi. \quad (2)$$

Hierbij wordt ondersteld: $0 < \lambda < 1$ en moet de gegeven functie $f(x)$ aan de voorwaarden voldoen, dat $f'(x)$ is een analytische functie, $f'(x)$ eindig met hoogstens een eindig aantal discontinuiteiten voor $a \leq x \leq b$, en $f(a) = 0$.

In het volgende zullen we aantoonen, dat (1) en (2) rechtstreeks kunnen worden afgeleid met behulp van betrekkingen bekend in de theorie der BESSEL'sche functies. Bij deze afleiding zal tevens blijken dat alleen dan (2) als oplossing van (1) voor den dag komt, wanneer aan een zekeren parameter een bepaalde waarde wordt toegekend en dus een groote beperking wordt opgelegd, wat volstrekt niet noodzakelijk is. Deze bijzondere keuze heeft bovendien het nadeel, dat we daardoor slechts komen tot de oplossing van (1) onder de zeer beperkende voorwaarde $0 < R(\lambda) < 1$, terwijl de meer algemeene uitdrukking, die we langs dezen weg kunnen vinden,

[1]) SONINE: Acta Matem. 4 (1884). V. d. Schr. Versl. Kon. Akad. van Wet. A'dam XXII p. 265 (1913).

als oplossing geldt onder de veel ruimere voorwaarde $R(\lambda) < 1$. Vanzelf treden hierbij de voorwaarden op, waaraan de gegeven functie $f(x)$ moet voldoen.

Ook zullen we de methode van VOLTERRA op (1) toepassen, waardoor we nog tot belangrijke gevolgtrekkingen worden gevoerd.

1. We stellen voorop de bekende betrekking[1]):

$$I_{\nu+\varrho+1}(y) = \frac{\left(\frac{y}{2}\right)^{\varrho+1}}{\Gamma(\varrho+1)} \int_0^1 \alpha^{\frac{\nu}{2}} (1-\alpha)^{\varrho} I_{\nu}(y\sqrt{\alpha}) d\alpha, \quad \begin{cases} R(\nu) > -1 \\ R(\varrho) > -1 \end{cases} \quad . \quad (3)$$

substitueeren hierin: $\alpha = \frac{x-\xi}{x-a}$, $y = z\sqrt{x-a}$, en vervangen ν door $-\lambda$, ϱ door $n+m$ (n en m positief geheel of nul), waardoor we krijgen:

$$\left.\begin{aligned} & I_{n+m+1-\lambda}(z\sqrt{x-a}) = \\ & = \frac{\left(\frac{z}{2}\right)^{n+m+1}}{(n+m)!\,(x-a)^{\frac{n+m+1-\lambda}{2}}} \int_a^x (x-\xi)^{-\frac{\lambda}{2}} I_{-\lambda}(z\sqrt{x-\xi})(\xi-a)^{n+m} d\xi, R(\lambda) < 1 \end{aligned}\right\} \quad (4)$$

Beide leden van (4) vermenigvuldigen we met $\frac{1}{n!}\left(\frac{z\sqrt{x-a}}{2}\right)^n$ en sommeeren we daarna over n van 0 tot ∞. Het eerste lid laat zich dan herleiden met behulp van de betrekking[2]):

$$\sum_{n=0}^{\infty} \frac{\left(\frac{y}{2}\right)^n}{n!} I_{n+\nu}(y) = \frac{\left(\frac{y}{2}\right)^{\nu}}{\Gamma(\nu+1)}$$

en in het tweede lid is sommatie onder het integraalteeken wegens uniforme convergentie der ontstane reeks geoorloofd.

Na eenige herleiding komt er:

$$\left.\begin{aligned} & \frac{\left(\frac{iz}{2}\right)^m (x-a)^{m+1-\lambda}}{\Gamma(m+2-\lambda)} = \\ & = \left(\frac{z}{2}\right)^{\lambda} \int_a^x (x-\xi)^{-\frac{\lambda}{2}} I_{-\lambda}(z\sqrt{x-\xi}) . (\xi-a)^{\frac{m}{2}} I_m(iz\sqrt{\xi-a}) d\xi, \; R(\lambda) < 1. \end{aligned}\right\} \quad (5)$$

Substitueeren we voorts in (3): $\alpha = \frac{x-\xi}{x-a}$, $y = iz\sqrt{x-a}$, en ver-

[1]) NIELSEN: Handb. der Cylinderfunktionen 1904, p. 181 (8) eenigszins gewijzigd.
[2]) NIELSEN. l. c. p. 97 (6).

vangen we ν door $\mu - 1$, ϱ door $m - \mu$ (m weer positief geheel of nul), dan krijgen we:

$$\left.\begin{aligned}(x-a)^{\frac{m}{2}}\, I_m\,(iz\sqrt{x-a}) = \\ = \frac{\left(\frac{iz}{2}\right)^{m+1-\mu}}{\Gamma(m+1-\mu)} \int_a^x (x-\xi)^{-\frac{1-\mu}{2}}\, I_{-(1-\mu)}\,(iz\sqrt{x-\xi})\,.\,(\xi-a)^{m-\mu}\,d\xi,\\ 0 < R(\mu) < m+1.\end{aligned}\right\} \quad . \quad (6)$$

Deze vormen (5) en (6), die in zekeren zin als elkaars omgekeerde kunnen worden opgevat, stellen ons in staat te komen tot (1) en (2).

We vermenigvuldigen daartoe beide leden van (5) met $a_m \left(\frac{iz}{2}\right)^m \Gamma(1-\lambda)$ en sommeeren daarna over m van s tot ∞ (in het tweede lid onder het integraalteeken). Stellen we:

$$f(x) = \sum_{m=s}^{\infty} (-1)^m a_m \frac{\Gamma(1-\lambda)}{\Gamma(m+2-\lambda)} \left(\frac{z}{2}\right)^{2m} (x-a)^{m+1-\lambda}, \quad . \quad . \quad . \quad (7)$$

$$u(x) = \sum_{m=s}^{\infty} a_m \left(\frac{iz\sqrt{x-a}}{2}\right)^m I_m\,(iz\sqrt{x-a}), \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (8)$$

dan krijgen we reeds:

$$f(x) = \Gamma(1-\lambda) \left(\frac{z}{2}\right)^{\lambda} \int_a^x (x-\xi)^{-\frac{\lambda}{2}}\, I_{-\lambda}\,(z\sqrt{x-\xi})\, u(\xi)\, d\xi, \quad R(\lambda) < 1. \quad (1)$$

Vermenigvuldigen we beide leden van (6) met $a_m \left(\frac{iz}{2}\right)^m$, dan gaat door sommatie over m van s tot ∞ het eerste lid wegens (8) reeds over in $u(x)$, en voeren we in het tweede lid de sommatie onder het integraalteeken uit, dan vinden we:

$$\left.\begin{aligned}u(x) = \left(\frac{iz}{2}\right)^{1-\mu} \int_a^x (x-\xi)^{-\frac{1-\mu}{2}}\, I_{-(1-\mu)}\,(iz\sqrt{x-\xi})\, g(\xi)\, d\xi,\\ \text{waarin } g(\xi) = \sum_{m=s}^{\infty} \frac{(-1)^m a_m \left(\frac{z}{2}\right)^{2m}}{\Gamma(m+1-\mu)} (\xi-a)^{m-\mu}\\ 0 < R(\mu) < s+1 \ (s \text{ positief geheel of nul}).\end{aligned}\right\} \quad . \quad . \quad (9)$$

Het blijkt nu wel duidelijk, dat eerst door de bijzondere keuze $\mu = \lambda$ deze uitdrukking wegens (7) overgaat in:

$$u(x) = \frac{\sin\lambda\pi}{\pi}\, \Gamma(\lambda) \left(\frac{iz}{2}\right)^{1-\lambda} \int_a^x (x-\xi)^{-\frac{1-\lambda}{2}}\, I_{(1-\lambda)}\,(iz\sqrt{x-\xi}) f'(\xi) d\xi. \quad (2)$$

maar tevens zien we gelijktijdig als voorwaarde voor den dag komen $R(\lambda) > 0$, terwijl in (1) reeds geeischt werd $R(\lambda) < 1$, zoodat, afgezien nog van andere voorwaarden, (2) een oplossing is van (1), mits $0 < R(\lambda) < 1$.

2. Leggen we aan μ in (9) niet die groote beperking (nl. $\mu = \lambda$) op, maar handhaven we haar onafhankelijkheid ten aanzien van λ, dan stelt (9), ook nu nog afgezien van andere voorwaarden, een oplossing voor van (1), mits slechts voldaan wordt aan $R(\lambda) < 1$.

Een meer eenvoudige gedaante kunnen we aan (9) geven door gebruik te maken van de volgende definitie:

$$D_x^q x^p = \frac{\Gamma(p+1)}{\Gamma(p-q+1)} x^{p-q}$$

voor alle p en q, welke vorm voor positieve geheele waarden van q juist aangeeft het q^e differentiaalquotient van x^p. Voor de reeks, die in het tweede lid van (9) onder het integraalteeken voorkomt, kunnen we dan schrijven:

$$\left.\begin{aligned} &\sum_{m=s}^{\infty} \frac{(-1)^m a_m \left(\frac{z}{2}\right)^{2m}}{\Gamma(m+1-\mu)} (\xi-a)^{m-\mu} = \\ &= D_\xi^{\mu+1-\lambda} \sum_{m=s}^{\infty} \frac{(-1)^m a_m \left(\frac{z}{2}\right)^{2m}}{\Gamma(m+2-\lambda)} (\xi-a)^{m+1-\lambda} = \frac{1}{\Gamma(1-\lambda)} D_\xi^{\mu+1-\lambda} f(\xi) \end{aligned}\right\} \quad (10)$$

wegens (7), of nog anders $= \frac{1}{\Gamma(1-\lambda)} f^{(\mu+1-\lambda)}(\xi)$ overeenkomstig de bekende notatie bij geheelen index.

We krijgen zoodoende voor (9) den vorm:

$$u(x) = \frac{\sin \lambda\pi}{\pi} \Gamma(\lambda) \left(\frac{iz}{2}\right)^{1-\mu} \int_a^x (x-\xi)^{-\frac{1-\mu}{2}} I_{(1-\mu)}(iz\sqrt{x-\xi}) f^{(\mu+1-\lambda)}(\xi) d\xi, \quad (11)$$

$$0 < R(\mu) < s+1.$$

Nu herkennen we direct (2) uit (11) voor $\mu = \lambda$.

De overige voorwaarden, waaronder (11) een oplossing zal zijn van (1), liggen opgesloten in de wijze van afleiding dezer betrekkingen uit (5) en (6), waarbij we nl. sommaties onder het integraalteeken hebben uitgevoerd.

Zoo wordt bij het ontstaan van (11) geeischt, dat de reeks voor $f^{(\mu+1-\lambda)}(x)$, zie (10), uniform convergeert voor $a \leqq x \leqq b$; wordt hieraan voldaan, dan is de reeks (8) voor $u(x)$ ook uniform con-

vergent, daar in het tweede lid van (11): $(x-\xi)^{-\frac{1-\mu}{2}} I_{-(1-\mu)}(iz\sqrt{x-\xi})$ is van de orde $\frac{1}{(x-\xi)^{1-\mu}}$ en μ voldoet aan $R(\mu) > 0$.

Als voorwaarde bij het ontstaan van (1) uit (5) treedt op, dat (8) uniform convergent moet zijn voor $a \leqq x \leqq b$, wat tengevolge heeft: $f(x)$ continu, daar $R(\lambda) < 1$.

We kunnen dus het volgende vaststellen:

1. Indien $\frac{f(x)}{(x-a)^{1-\lambda}}$ is een analytische functie, regulier voor $a \leqq x \leqq b$, die $x = a$ tot nulpunt van de s^e orde heeft [zoodat ontwikkeling (7) geldt], en indien de reeks, die we krachtens onze definitie voor $f^{(\mu+1-\lambda)}(x)$ kunnen opstellen [zie (10)], uniform convergeert voor $a \leqq x \leqq b$, — dan zal (11) een continue oplossing zijn van (1), mits $R(\lambda) < 1$ en $0 < R(u) < s+1$.

3. Voor $z = 0$ gaat (1) over in de integraalvergelijking van Abel:

$$f(x) = \int_a^x \frac{u(\xi)}{(x-\xi)^\lambda}\, d\xi, \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (12)$$

waarvoor we nu de oplossing in algemeenen vorm vinden door in (11) ook te substitueeren $z = 0$, nl.

$$u(x) = \frac{\sin \lambda\pi}{\pi} \frac{\Gamma(\lambda)}{\Gamma(\mu)} \int_a^x \frac{f^{(\mu+1-\lambda)}(\xi)}{(x-\xi)^{1-\mu}}\, d\xi, \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (13)$$

geldig onder dezelfde voorwaarden als genoemd onder I (§ 2). Abel loste (12) op in de onderstelling $0 < R(\lambda) < 1$ en vond als oplossing (13), waarin $\mu = \lambda$.

Liouville[1]) breidde Abel's probleem uit tot de onderstelling $-n < R(\lambda) < -n+1$ (n positief geheel of nul) en vond als oplossing (13), waarin $\mu = n + \lambda$.

4. Gaan we thans (1) opvatten als een bijzonder geval van de integraalvergelijking van Volterra van de eerste soort, die de algemeene gedaante heeft:

$$f(x) = \int_a^x K(x, \xi)\, u(\xi)\, d\xi, \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (14)$$

dan blijkt (1) hieruit te volgen, wanneer we voor de kern nemen

$$K(x,\xi) = \Gamma(1-\lambda)\left(\frac{z}{2}\right)^\lambda (x-\xi)^{-\frac{\lambda}{2}} I_{-\lambda}(z\sqrt{x-\xi}). \quad . \quad . \quad (15)$$

[1]) Journ. de l'Ec. Polytechn., Cah. 21 (1832).

Aangaande (14) gelden de volgende theorema's [1]).

A. Indien $K_0(x,\xi) = K(x,\xi)$, $K_1(x,\xi) = \frac{\partial K(x,\xi)}{\partial x}, \ldots K_n(x,\xi) = \frac{\partial^n K(x,\xi)}{\partial x^n}$ continu zijn en $K_{n+1}(x,\xi) = \frac{\partial^{n+1} K(x,\xi)}{\partial x^{n+1}}$ eindig is voor $a \leqq \xi \leqq x \leqq b$ en de discontinuiteiten van $K_{n+1}(x,\xi)$ zijn, zoo zij die heeft, in dit gebied regelmatig verdeeld [2]), en indien bovendien $K_0(x,x) \equiv 0$, $K_1(x,x) \equiv 0, \ldots K_{n-1}(x,x) \equiv 0$, maar $K_n(x,x) \not\equiv 0$ voor $a \leqq x \leqq b$, dan zal (14) slechts één continue oplossing hebben onder de noodige en voldoende voorwaarden: $f(x)$, $f'(x), \ldots f^{(n+1)}(x)$ continu voor $a \leqq x \leqq b$ en $f(a) = f'(a) = \ldots = f^{(n)}(a) = 0$. En wel zal deze oplossing worden voorgesteld door de eenigst mogelijke continue oplossing van de integraalvergelijking van de tweede soort:

$$f^{(n+1)}(x) = K_n(x,x)\, u(x) + \int_a^x K_{n+1}(x,\xi)\, u(\xi)\, d\xi \quad . \quad . \quad (16)$$

B. Indien $K_0(x,\xi) = K(x,\xi)$, $K_1(x,\xi) = \frac{\partial K(\xi,\xi)}{\partial x}, \ldots K_{n-1}(x,\xi) = \frac{\partial^{n-1} K(x,\xi)}{\partial x^{n-1}}$ continu zijn voor $a \leqq \xi \leqq x \leqq b$ en $K_n(x,\xi) = \frac{\partial^n K(x,\xi)}{\partial x^n} = \frac{G(x,\xi)}{(x-\xi)^{\lambda_n}}$ $(0 < R(\lambda_n) < 1)$, waarin $G(x,\xi)$ en $\frac{\partial G(x,\xi)}{\partial x}$ ook continu zijn voor $a \leqq \xi \leqq x \leqq b$, en indien bovendien $K_0(x,x) \equiv 0$, $K_1(x,x) \equiv 0, \ldots K_{n-1}(x,x) \equiv 0$, maar $G(x,x) \not\equiv 0$ voor $a \leqq x \leqq b$, — dan zal (14) slechts één continue oplossing hebben onder de noodige en voldoende voorwaarden: $f(x), f'(x) \ldots f^{(n)}(x)$ en $\frac{d}{dx}\int_a^x \frac{f^{(n)}(\xi)}{(x-\xi)^{1-\lambda_n}}\, d\xi$ continu voor $a \leqq x \leqq b$, en $f(a) = f'(a) = \ldots = f^{(n)}(a) = 0$.

En wel zal deze oplossing worden voorgesteld door de eenigst mogelijke continue oplossing van de integraalvergelijking van de eerste soort:

$$F(x) = \int_a^x L(x,\xi)\, u(\xi)\, d\xi, \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (17)$$

waarin:

---

[1]) Zie o.a. M. Böcher: An introduction to the study of integral equations (1904) §§ 13, 14.

[2]) D. w. z. dat de discontinuiteiten op een eindig aantal krommen met continu veranderlijke raaklijnen in het beschouwde gebied van het $x\xi$-vlak liggen, die door lijnen // x- of ξ-as steeds in een eindig aantal punten worden gesneden.

$$F(x) = \int_a^x \frac{f^{(n)}(\xi)}{(x-\xi)^{1-\lambda_n}}\, d\xi \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (18)$$

en

$$L(x,\xi) = \int_\xi^x \frac{G(y,\xi)}{(x-y)^{1-\lambda_n}(y-\xi)^{\lambda_n}}\, dy \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (19)$$

Op vergelijking (17) is weer van toepassing theorema A, omdat de kern $L(x,\xi)$ aan de aldaar genoemde onderstellingen omtrent $K(x,\xi)$ reeds bij $n = 0$ wordt voldaan.

We kunnen hierbij nog opmerken, dat als voldoende, geenszins noodige voorwaarde voor de continuiteit van $\frac{d}{dx}\int_a^x \frac{f^{(n)}(\xi)}{(x-\xi)^{1-\lambda_n}}\, d\xi$ geldt: $f^{(n)}(x)$ continu en $f^{(n+1)}(x)$ eindig met slechts een eindig aantal discontinuiteiten voor $a \leqq x \leqq b$.

Allereerst zullen we nu aantoonen, dat de bijzondere waarde (15) voor de kern $K(x,\xi)$ voldoet aan de voorwaarden genoemd in theorema A of B en wel naargelang $\lambda = -n$ of $-n < R(\lambda) < -n+1$ (n positief geheel of nul).

a. Stellen we $\lambda = -n$, dan gaat (15) over in:

$$K(x,\xi) = n!\left(\frac{z}{2}\right)^{-n}(x-\xi)^{\frac{n}{2}} I_n(z\sqrt{x-\xi}) = n!\sum_{m=0}^{\infty}\frac{(-1)^m\left(\frac{z}{2}\right)^{2m}}{m!\,(m+n)!}(x-\xi)^{m+n}$$

en vinden we:

$$K_p(x,\xi) = \frac{\partial^p K(x,\xi)}{\partial x^p} = n!\sum_{m=0}^{\infty}\frac{(-1)^m\left(\frac{z}{2}\right)^{2m}}{m!\,(m+n-p)!}(x-\xi)^{m+n-p} =$$

$$= n!\left(\frac{z}{2}\right)^{-n+p}(x-\xi)^{\frac{n-p}{2}} I_{n-p}(z\sqrt{x-\xi}),$$

zoodat:

$K_0(x,\xi)$, $K_1(x,\xi) \ldots K_{n+1}(x,\xi)$ continu zijn voor $a \leqq \xi \leqq x \leqq b$, bovendien $K_0(x,x) \equiv 0$, $K_1(x,x) \equiv 0, \ldots\ldots K_{n-1}(x,x) \equiv 0$, maar $K_n(x,x) \not\equiv 0$ voor $a \leqq x \leqq b$.

Bijgevolg wordt voor $\lambda = -n$ door $K(x,\xi)$ voldaan aan de onderstellingen genoemd in theorema A, ook wanneer $z = 0$.

b. Stellen we verder $\lambda = -n + \lambda_n$ ($0 < R(\lambda_n) < 1$), dan:

$$K(x,\xi) = \Gamma(n+1-\lambda_n)\left(\frac{z}{2}\right)^{-n+\lambda_n}(x-\xi)^{\frac{n-\lambda_n}{2}} I_{n-\lambda_n}(z\sqrt{x-\xi}) =$$

$$= \Gamma(n+1-\lambda_n)\sum_{m=0}^{\infty}\frac{(-1)^m\left(\frac{z}{2}\right)^{2m}}{m!\,\Gamma(m+n+1-\lambda_n)}(x-\xi)^{m+n-\lambda_n}$$

en dus:

$$K_\mu(x,\xi) = \Gamma(n+1-\lambda_n)\sum_{m=0}^{\infty}\frac{(-1)^m\left(\frac{z}{2}\right)^{2m}}{m!\,\Gamma(m+n-p+1-\lambda_n)}(x-\xi)^{m+n-p-\lambda_n} =$$

$$= \Gamma(n+1-\lambda_n)\left(\frac{z}{2}\right)^{-n+p+\lambda_n}(x-\xi)^{\frac{n-p-\lambda_n}{2}} I_{n-p-\lambda_n}(z\sqrt{x-\xi}),$$

zoodat:

$K_0(x,\xi)$, $K_1(x,\xi)\ldots K_{n-1}(x,\xi)$ continu zijn voor $a\leqq\xi\leqq x\leqq b$, bovendien $K_0(x,x)\equiv 0$, $K_1(x,x)\equiv 0,\ldots K_{n-1}(x,x)\equiv 0$ voor $a\leqq x\leqq b$, terwijl $K_n(x,\xi) = \dfrac{G(x,\xi)}{(x-\xi)^{\lambda_n}}$, waarin:

$$G(x,\xi) = \Gamma(n+1-\lambda_n)\left(\frac{z}{2}\right)^{\lambda_n}(x-\xi)^{\frac{\lambda_n}{2}} I_{-\lambda_n}(z\sqrt{x-\xi})$$

en

$$\frac{\partial G(x,\xi)}{\partial x} = -\Gamma(n+1-\lambda_n)\left(\frac{z}{2}\right)^{1+\lambda_n}(x-\xi)^{\frac{1-\lambda_n}{2}} I_{1-\lambda_n}(z\sqrt{x-\xi}),$$

zoodat:

$G(x,\xi)$ en $\dfrac{\partial G(x,\xi)}{\partial x}$ continu zijn voor $a\leqq\xi\leqq x\leqq b$, en $G(x,x)\neq 0$ voor $a\leqq x\leqq b$.

Bijgevolg wordt voor $-n<R(\lambda)<-n+1$ door $K(x,\xi)$ voldaan aan de onderstellingen genoemd in theorema B, ook wanneer $z=0$.

Samenvattende kunnen we dus reeds vaststellen, dat (1) één enkele continue oplossing heeft, mits $R(\lambda)<1$ en voldaan wordt aan zekere voorwaarden voor $f(x)$.

Aan deze noodige en voldoende voorwaarden voor $f(x)$ genoemd in theorema A of B wordt zeker voldaan, wanneer we aan $f(x)$ opleggen de voorwaarden genoemd onder I (§ 2), zoodat we I nog in zooverre kunnen aanvullen, dat (11) onder de daar genoemde voorwaarden de eenigst mogelijke continue oplossing is van (1). [Dit geldt dus tevens voor (13) als oplossing van (12)]. Een gevolg hiervan is, dat dan ook (11) invariant is bij verandering van μ binnen de aangegeven grenzen.

Ter bepaling van de oplossing van (1) volgens de methode van VOLTERRA hebben we de gevallen a en b ook weer afzonderlijk na te gaan.

a. In de onderstelling, dat $\lambda = -n$ en de gegeven functie $f(x)$ voldoet aan de voorwaarden genoemd in theorema A, hebben we te beschouwen de vergelijking van de tweede soort, waarin (16) voor ons geval overgaat, nl.:

$$u(x) = \frac{f^{(n+1)}(x)}{n!} + \frac{z}{2}\int_a^x \frac{I_1(z\sqrt{x-\xi})}{\sqrt{x-\xi}}\, u(\xi)\, d\xi \quad . \quad . \quad (20)$$

De oplossing hiervan is de absoluut- en uniform convergente reeks:

$$u(x) = \frac{f^{(n+1)}(x)}{n!} + \frac{1}{n!}\sum_{m=1}^{\infty}\left(\frac{z}{2}\right)^m \int_a^x \frac{I_1(z\sqrt{x-\xi})}{\sqrt{x-\xi}} \int_a^{\xi} \frac{I_1(z\sqrt{\xi-\xi_1})}{\sqrt{\xi-\xi_1}} \cdot \ldots \cdot$$

$$\ldots \cdot \int_a^{\xi_{m-1}} \frac{I_1(z\sqrt{\xi_{m-1}-\xi_m})}{\sqrt{\xi_{m-1}-\xi_m}} f^{(n+1)}(\xi_m)\, d\xi_m \ldots \cdot d\xi_1\, d\xi, \quad . \quad . \quad (21)$$

die nu tevens voorstelt de eenigst mogelijke continue oplossing van (1) voor $\lambda = -n$.

b. In de onderstelling, dat $\lambda = -n + \lambda_n\ (0 < R(\lambda_n) < 1)$ en $f(x)$ voldoet aan de voorwaarden genoemd in theorema B, worden we gevoerd tot vergelijking (17), waarin de kern, voorgesteld door (19), voor ons geval overgaat in:

$$L(x, \xi) = \Gamma(n + 1 - \lambda_n)\left(\frac{z}{2}\right)^{\lambda_n} \int_{\xi}^{x} \frac{I_{-\lambda_n}(z\sqrt{y-\xi})}{(x-y)^{1-\lambda_n}(y-\xi)^{\lambda_n}}\, dy =$$

$$= \Gamma(n + 1 - \lambda_n)\, \Gamma(\lambda_n)\, I_0(z\sqrt{x-\xi})$$

zoodat (17) wordt:

$$F(x) = \Gamma(n + 1 - \lambda_n)\, \Gamma(\lambda_n) \int_a^x I_0(z\sqrt{x-\xi})\, u(\xi)\, d\xi \ldots \quad . \quad (22)$$

Deze integraalvergelijking van de eerste soort heeft tot kern:

$$K(x, \xi) = \Gamma(n + 1 - \lambda_n)\, \Gamma(\lambda_n)\, I_0(z\sqrt{x-\xi}),$$

zoodat $K_0(x, x) \neq 0$ en we dus tot haar oplossing komen door te bepalen de oplossing van (16), waarin $n = 0$ en f door F vervangen is; vervangen we tevens λ_n door $n + \lambda$, dan neemt (16), gelet op (18), de volgende gedaante aan:

$$u(x) = \frac{1}{\Gamma(1-\lambda)\,\Gamma(n+\lambda)} \frac{d}{dx} \int_a^x \frac{f^{(n)}(\xi)}{(x-\xi)^{1-(n+\lambda)}}\, d\xi + \frac{z}{2}\int_a^x \frac{I_1(z\sqrt{x-\xi})}{\sqrt{x-\xi}}\, u(\xi)\, d\xi \quad (23)$$

De oplossing hiervan is de absoluut- en uniform convergente reeks:

$$\left.\begin{aligned} u(x) = {} & \frac{1}{\Gamma(1-\lambda)\,\Gamma(n+\lambda)} \frac{d}{dx} \int_a^x \frac{f^{(n)}(\xi)}{(x-\xi)^{1-(n+\lambda)}}\, d\xi + \\ & + \frac{1}{\Gamma(1-\lambda)\,\Gamma(n+\lambda)} \sum_{m=1}^{\infty} \left(\frac{z}{2}\right)^m \int_a^x \frac{I_1(z\sqrt{x-\xi})}{\sqrt{x-\xi}} \int_a^{\xi} \frac{I_1(\sqrt{\xi-\xi_1})}{\sqrt{\xi-\xi_1}} \cdots \\ & \cdots \int_a^{\xi_{m-1}} \frac{I_1(z\sqrt{\xi_{m-1}-\xi_m})}{\sqrt{\xi_{m-1}-\xi_m}} \cdot \frac{d}{d\xi_m} \int_a^{\xi_m} \frac{f^{(n)}(\xi_{m+1})}{(\xi_m-\xi_{m+1})^{1-(n+\lambda)}}\, d\xi_{m+1} \ldots d\xi_1 d\xi, \end{aligned}\right\} \quad (24)$$

die nu tevens voorstelt de eenigst mogelijke continue oplossing van (1) voor $-n < R(\lambda) < -n+1$.

Het is nog van belang op te merken, dat, hoewel (1) voor $z=0$ overgaat in de Abel'sche vergelijking (12), de substitutie van $z=0$ in (21) en (24) niet tot hare oplossing voert. Wel blijft, zooals we zagen, de kern $K(x,\xi)$ voor $z=0$ voldoen aan de voorwaarden genoemd in theorema A of B, maar voor $\lambda = -n$ en $z=0$ is $K_{n+1}(x,\xi) = 0$, zoodat (16) vervalt.

En indien $-n < R(\lambda) < -n+1$ en $z=0$, gaat (17) over in:

$$\int_a^x \frac{f^{(n)}(\xi)}{(x-\xi)^{1-(n+\lambda)}}\, d\xi = \Gamma(1-\lambda)\,\Gamma(n+\lambda) \int_a^x u(\xi)\, d\xi,$$

waaruit direct als oplossing volgt:

$$u(x) = \frac{\sin \lambda\pi}{\pi} \frac{\Gamma(\lambda)}{\Gamma(n+\lambda)} \frac{d}{dx} \int_a^x \frac{f^{(n)}(\xi)}{(x-\xi)^{1-(n+\lambda)}}\, d\xi$$

onder de voorwaarden voor $f(x)$ genoemd in theorema B.

5. De uitdrukkingen (21) en (24) laten zich niet gemakkelijk herleiden, ook al maken we gebruik van (7) en accepteeren we dus de voorwaarden voor $f(x)$, genoemd onder I (§ 2). Aangezien in dit geval (11) dezelfde $u(x)$ moet voorstellen, komen we tot de volgende conclusies:

1°. Niet alleen (21), maar ook (11) met $\lambda = -n$ stelt de eenigst mogelijke continue oplossing voor van (20), zoo voor $f(x)$ gelden de voorwaarden genoemd onder I. Brengen we hierbij eenige vereenvoudiging aan door te stellen $\frac{f^{(n+1)}(x)}{n!} = \varphi(x)$, dan kunnen we zeggen, dat de integraalvergelijking van de tweede soort:

$$u(x) = \varphi(x) + \frac{z}{2}\int_a^x \frac{I_1(z\sqrt{x-\xi})}{\sqrt{x-\xi}}\, u(\xi)\, d\xi \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (25)$$

tot eenigst mogelijke continue oplossing heeft:

$$u(x) = \left(\frac{iz}{2}\right)^{1-\mu}\int_a^x (x-\xi)^{-\frac{1-\mu}{2}} I_{-(1-\mu)}(iz\sqrt{x-\xi})\varphi^{(\mu)}(\xi)d\xi\,,\ 0<R(\mu)<s+1 \quad (26)$$

indien voldaan wordt aan de voorwaarden:

II. $\varphi(x)$ is een analytische functie, regulier voor $a \leqq x \leqq b$, die $x = a$ tot nulpunt van de s^e orde heeft; en de reeks voor $\varphi^{(\mu)}(x)$, die we met behulp van onze definitie kunnen opstellen, is uniform convergent voor $a \leqq x \leqq b$.

Zoo stelt niet alleen (24), maar ook (11) met $-n < R(\lambda) < -n+1$ de eenigst mogelijke continue oplossing voor van (23), zoo voor $f(x)$ gelden de voorwaarden genoemd onder I. Ook hierbij kunnen we eenige vereenvoudiging aanbrengen door te stellen $\frac{f^{(\mu)}(x)}{\Gamma(1-\lambda)\,\Gamma(n+\lambda)} = \varphi(x)$, zoodat van de integraalvergelijking:

$$\left.\begin{aligned} u(x) &= \frac{d}{dx}\int_a^x \frac{\varphi(\xi)}{(x-\xi)^{1-(n+\lambda)}}\, d\xi + \frac{z}{2}\int_a^x \frac{I_1(z\sqrt{x-\xi})}{\sqrt{x-\xi}}\, u(\xi)\, d\xi, \\ -n &< R(\lambda) < -n+1 \quad (n \text{ pos. geheel of nul}) \end{aligned}\right\} . \quad (27)$$

de eenigst mogelijke continue oplossing geschreven kan worden in de gedaante:

$$\left.\begin{aligned} u(x) = \Gamma(n+\lambda)\left(\frac{iz}{2}\right)^{1-\mu}\int_a^x (x-\xi)^{-\frac{1-\mu}{2}} I_{-(1-\mu)}(iz\sqrt{x-\xi})\varphi^{(\mu+1-n-\lambda)}(\xi)d\xi\,. \\ 0 < R(\mu) < s+1 \end{aligned}\right\} (28)$$

onder de voorwaarden:

III. $\frac{\varphi(x)}{(x-a)^{1-(n+\lambda)}}$ is een analytische functie, regulier voor $a \leqq x \leqq b$, die $x = a$ tot nulpunt van de s^{de} orde heeft; en de reeks, die hieruit volgt voor $\varphi^{(\mu+1-n-\lambda)}(x)$ is uniform convergent voor $a \leqq x \leqq b$.

2°. Daar (21) met $\frac{f^{(n+1)}(x)}{n!} = \varphi(x)$ en (26) beide de eenigst mogelijke continue oplossing voorstellen van (25), evenzoo (24) met $\frac{f^{(n)}(x)}{\Gamma(1-\lambda)\,\Gamma(n+\lambda)} = \varphi(x)$ en (28) beide de eenigst mogelijke continue

oplossing van (27), komen we tot de twee belangrijke betrekkingen:

$$\left.\begin{aligned} &\varphi(x)+\sum_{m=1}^{\infty}\left(\frac{z}{2}\right)^m\int_a^x\frac{I_1(z\sqrt{x-\xi})}{\sqrt{x-\xi}}\int_a^{\xi}\frac{I_1(z\sqrt{\xi-\xi_1})}{\sqrt{\xi-\xi_1}}\cdots\\ &\cdots\int_a^{\xi_{m-1}}\frac{I_1(z\sqrt{\xi_{m-1}-\xi_m})}{\sqrt{\xi_{m-1}-\xi_m}}\varphi(\xi_m)\,d\xi_m\ldots d\xi_1 d\xi=\\ &=\left(\frac{iz}{2}\right)^{1-\mu}\int_a^x(x-\xi)^{-\frac{1-\mu}{2}}I_{-(1-\mu)}(z\sqrt{x-\xi})\varphi^{(\mu)}(\xi)d\xi, \end{aligned}\right\}\quad\ldots\quad(29)$$

waarbij $0<R(\mu)<s+1$, $z\neq 0$ en gelden de voorwaarden genoemd onder II.

$$\left.\begin{aligned} &\frac{d}{dx}\int_a^x\frac{\varphi(\xi)}{(x-\xi)^{1-(n+\lambda)}}d\xi+\sum_{m=1}^{\infty}\left(\frac{z}{2}\right)^m\int_a^x\frac{I_1(z\sqrt{x-\xi})}{\sqrt{x-\xi}}\int_a^{\xi}\frac{I_1(z\sqrt{\xi-\xi_1})}{\sqrt{\xi-\xi_1}}\cdots\\ &\cdots\int_a^{\xi_{m-1}}\frac{I_1(z\sqrt{\xi_{m-1}-\xi_m})}{\sqrt{\xi_{m-1}-\xi_m}}\cdot\frac{d}{d\xi_m}\int_a^{\xi_m}\frac{\varphi(\xi_m+1)}{(\xi_m-\xi_{m+1})^{1-(n+\lambda)}}\,d\xi_{m+1}d\xi_m..d\xi_1 d\xi=\\ &=\Gamma(n+\lambda)\left(\frac{iz}{2}\right)^{1-\mu}\int_a^x(x-\xi)^{-\frac{1-\mu}{2}}I_{-(1-\mu)}(iz\sqrt{x-\xi})\varphi^{(\mu+1-n-\lambda)}(\xi)d\xi, \end{aligned}\right\}\quad(30)$$

waarbij $-n<R(\lambda)<-n+1$ (n positief geheel of nul), $0<R(\mu)<s+1$, $z\neq 0$ en gelden de voorwaarden genoemd onder III.

Scheikunde. — De Heer v. Romburgh biedt eene mededeeling aan van Dr. A. W. K. de Jong, Correspondent: „*Over inwerking van zonlicht op de kaneelzuren*".

Voor het verder onderzoek van - en β-Storaxkaneelzuur was het noodzakelijk een methode te bezitten, waardoor gemakkelijk groote hoeveelheden α-zuur in het β-zuur omgezet kunnen worden.

Het snel verdampen van een alcoholische oplossing, op glazen platen als dunne laag uitgespreid, geeft wel een middel om in het klein het β-zuur te bereiden, maar men moet op deze wijze steeds geringe hoeveelheden vloeistof verwerken, daar anders zeer spoedig naast de kristallen van het β-zuur, die van het α-zuur optreden.

Volgens Erlenmeyer Jun.[1]) ontstaat het β-zuur op de volgende wijzen[2]).

[1]) Ber. **39**, 1581 en vgl. (1906).

[2]) Op welke wijze Lehmann het β-zuur bereid heeft, heb ik niet kunnen nagaan, daar de oorspronkelijke literatuur in Indië niet aanwezig is.

α-Storaxkaneelzuur wordt in zoo weinig mogelijk aether opgelost en met petroleumaether geprecipiteerd. Is de aetheroplossing niet voldoende geconcentreerd dan vormt zich of alleen α-zuur of een mengsel van beide zuren.

Verder geeft een warme oplossing van het α-zuur in alcohol van 75 % bij afkoelen het β-zuur.

Als derde methode wordt door hem aangegeven, dat bij verhitten van het α-zuur boven zijn smeltpunt het β-zuur gevormd wordt[1]).

De twee eerst genoemde methoden geven echter volgens Erlenmeyer niet altijd het gewenschte resultaat. Hij schrijft[2]): „In anderen Fällen gelingt die Umwandlung aus noch unbekannten Gründen selbst bei öfterer Wiederholung nicht."

De derde door hem opgegeven methode is niet juist. Zoowel de vast geworden smelt als het sublimaat gaven bij belichten alleen α-truxillzuur.

Na verschillende proeven is mij gebleken, dat men het β-zuur het gemakkelijkst bereidt door een bij gewone temperatuur bijna verzadigde alcoholische oplossing van α-kaneelzuur in veel water onder roeren uit te storten. Dit product gaf bij belichten steeds alleen β-truxillzuur.

Ook door het laten kristalliseeren van warme oplossingen van kaneelzuur kan men β-kaneelzuur krijgen. In dit geval zijn de kristallen met het bloote oog meestal zichtbaar en kan ook de verandering in het α-zuur gevolgd worden.

Maakt men een kokend verzadigde waterige oplossing, filtreert deze snel door watten en filtreert de kristallisaties bij tusschenpoozen af dan blijken de opvolgende fracties verschillend te zijn en wel geeft diegene, welke zich bij hooge temperatuur afzondert α-kaneelzuur, terwijl bij lagere temperatuur β-kaneelzuur uitkristalliseert (vastgesteld door het belichten).

Benzine en petroleum zijn zeer geschikte vloeistoffen om den overgang van de kaneelzuren gemakkelijk te volgen. Wil men β-kaneelzuur op deze wijze maken dan moet men zorgen, dat de oplossing niet geconcentreerd is, daar anders spoedig de ruitvormige kristallen van α-kaneelzuur verschijnen. Men doet het beste een warme niet te sterk geconcentreerde oplossing in benzine, plaatselijk (bijvoorbeeld den bodem van de kolf) af te koelen. Er vormen zich dan prachtige tot veeren vereenigde naaldjes. Laat men deze rustig staan dan ziet men de naalden gedeeltelijk verdwijnen, ruitvormige kristallen zich afzonderen en ook enkele naalden, terwijl

[1]) Zie ook: Bioch. Zeitschr. **34**, 356. (1911).

[2]) Ber. **42**, 509. (1909).

zij hun oorspronkelijke gedaante behouden, overgaan in een reeks tegen elkaar gelegen ruiten, die het idee geven alsof ze door de oorspronkelijke naald aaneengeregen waren.

Hoe lager de benzine kookt en hoe grooter de concentratie is des te sneller ziet men naast de veertjes ook de ruiten ontstaan.

Over de omzetting van β-storaxkaneelzuur in het α-zuur deelt ERLENMEYER nog het volgende mede.

In 75 % alcoholische oplossing heeft de omzetting langzaam van zelf plaats en is eerst na 14 dagen het grootste gedeelte van het β-zuur verdwenen [1]).

Bij meermalig omkristalliseeren uit aether of oplossen in absoluten alcohol gaat het β-zuur meest zeer snel in het α-zuur over. In andere gevallen blijft het echter weken lang bestaan. „Wie es scheint spielt auch bei diesen Umwandlungen die Belichtung eine wichtige Rolle, die aber noch der Aufklärung bedarf" [2]). Deze laatste opmerking schijnt me er op te wijzen, dat hij zich wel eens in de kristallen vergist heeft. Hier, waar de temperatuur allicht 10° à 20° hooger is, verliep de omzetting van β-kaneelzuur in water, benzine of alcohol steeds zeer snel in enkele dagen.

In drogen toestand is het β-kaneelzuur bij gewone temperatuur zeer lang houdbaar. Het fijne poeder, dat verkregen wordt door het uitgieten van een alcoholische kaneelzuuroplossing in water, wordt zelfs na vermengen met α-kaneelzuur nog maar zeer langzaam omgezet. Een praeparaat dat met 1 % α-kaneelzuur vermengd was, gaf na ruim 1 maand bewaren in 't donker, bij belichten van 0.5 gr. gedurende 1 ochtend 0.09 gr. α- en 0.10 gr. β-truxillzuur.

Door verhitten echter wordt het β-kaneelzuur, ook zonder vooraf inenten, zeer gemakkelijk in α-kaneelzuur veranderd. Hoe hooger de temperatuur des te sneller heeft de omzetting plaats.

Uit al deze gegevens blijkt dus, dat bij gewone en ook bij hoogere temperatuur het α-kaneelzuur de stabiele modificatie is en het β-kaneelzuur voor dit temperatuurstraject steeds metastabiel is.

Uit den gemakkelijken overgang van β-kaneelzuur in het α-zuur bij verhitten, is ook te verklaren, dat geconcentreerde oplossingen, die bij hoogere temperaturen beginnen te kristalliseeren dan verdunde, α-kaneelzuur geven, terwijl uit verdunde oplossingen, die bij lager temperatuur kristalliseeren, β-kristallen zich afzonderen.

Zooals reeds de vorige maal met een enkel woord werd aangegeven, zal men, daar bij organische zuren in het algemeen gevonden werd,

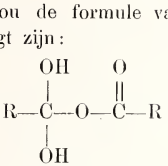
---

[1]) Ber. **39**, 1583. (1906).

[2]) Ber. **42**, 509. (1909).

dat zij in sommige oplosmiddelen (benzol, chloroform enz.) bij groote concentratie bijna uitsluitend en bij geringe concentratie steeds nog gedeeltelijk als dubbelmoleculen voorkomen, ook voor den vasten toestand moeten aannemen, dat minstens dubbelmoleculen voorkomen.

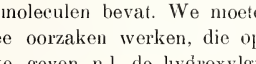
Volgens Beckmann[1]) zou de formule van het dubbelmolecule in algemeenen vorm als volgt zijn:



Een bezwaar tegen deze formule is, dat er 2 hydroxylgroepen aan één C-atoom zich bevinden, hetgeen niet bestaanbaar is, daar dan gemakkelijk waterafsplitsing plaats heeft.

De volgende formule schijnt me echter beter met de gegevens in overeenstemming. Zooals bekend is vertoonen alcoholen het vermogen om groote moleculeverbindingen te vormen in de genoemde oplosmiddelen, echter alleen in geconcentreerde oplossing, terwijl de verdunde oplossing enkelmoleculen bevat. We moeten dus aannemen, dat bij de zuren twee oorzaken werken, die op zich zelf niet in staat zijn het effect te geven n.l. de hydroxylgroepen en de CO-groepen.

Daar de wijze waarop de OH-groepen op elkander werken voorloopig niet goed in de formule is weer te geven, zou men het dubbelmolecule als volgt kunnen schrijven:



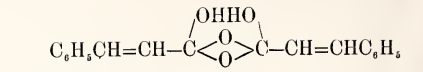
Voor ons doel is het echter voor het oogenblik van minder belang welke voorstelling men zich van het dubbelmolecule maakt; zeker is het echter, dat bij de zuren in 't algemeen de eigenschap bestaat zich door middel van hun carboxylgroepen te verbinden.

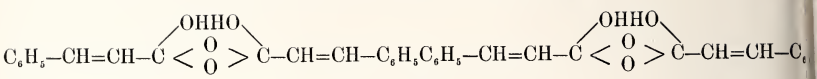
Voor zuren, die in het molecule dubbelbindingen bezitten, is het zeer waarschijnlijk, dat bij den overgang van den vloeibaren toestand in den vasten de attractie van de dubbelbindingen een richten van de moleculen ten gevolge kan hebben.

Veronderstellende, dat het verschil tusschen α- en β-kaneelzuur alleen bestaat in een verschil van plaatsing van de dubbelmoleculen in het „Raumgitter", zou men dan tot de volgende plaatsingen komen, welke den overgang van de zuren in α- en β-truxillzuur verduidelijken.

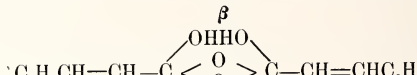
[1]) Z. f. ph. Ch. **6**, 469. (1890).

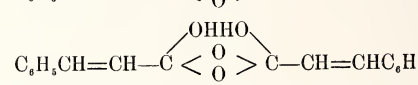
α





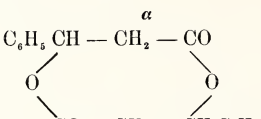
β



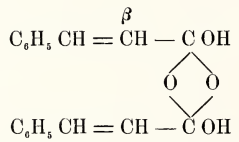


Ook echter wanneer men aanneemt, dat bij het vast worden structuurverandering van het dubbelmolecule plaats heeft en de vorming van de truxillzuren in het dubbelmolecule zelf zich afspeelt en niet tusschen 2 dubbelmoleculen, is het mogelijk structuurformules voor *α*- en *β*-kaneelzuur te geven.

α



β



Bij de eerste voorstelling is het niet duidelijk waarom de structuur van *α* het zuur stabieler zou maken dan *β*; bij de tweede voorstelling is dit echter beter zichtbaar, ofschoon een lactide van de formule van *α* ook niet veel stabiliteit zal bezitten. Toch zijn er enkele feiten, die er op zouden kunnen wijzen, dat de lactideformule voor *α* kaneelzuur zeer waarschijnlijk is.

Een argument voor de juistheid van deze formule voor het *α*-kaneelzuur hebben de volgende proeven gegeven.

De kaneelzure zouten n.l. het zuurkalium-, het neutraalkalium-, het calcium- en het bariumzout hebben, ofschoon hun bereiding op verschillende wijzen gevarieerd werd, of uitgegaan werd van *α*-, dan wèl van *β*-kaneelzuur, of bij gewone temperatuur of bij verhitten

gewerkt werd, steeds bij belichten in vasten toestand alleen β-truxillzuur gegeven en geen enkele maal α-truxillzuur.

Er zijn dus geen zouten, die zich van het α-kaneelzuur afleiden. Bestond het verschil tusschen α- en β-kaneelzuur in de ligging van de moleculen in het „Raumgitter" dan zou het zeker eigenaardig zijn, waar de α-rangschikking de stabielere is, dat bij de zouten deze groepeering niet voorkomt. Neemt men voor het α-kaneelzuur den lactidevorm aan, dan is het niet-bestaan van zouten van zelf sprekend.

Men zou kunnen meenen, dat bij de zouten geen dubbelmoleculen behoeven voor te komen of wel, dat deze dubbelmoleculen een eenigszins andere structuur bezitten; voor het zuurkaliumzout gaat dit echter niet op, daar hier het zuurmolecule op een gelijke wijze als bij de zuren aan het kaliumzoutmolecule gebonden moet zijn, daar het zuur zeer vast gebonden is en zich niet door aether uit het vaste gepoederde zout laat onttrekken, zooals reeds door ERLENMEYER werd gevonden [1]).

Het α-kaneelzuur zou dan het lactide zijn van β-phenylhydracrylzuur.

Bekend is dat α-oxyzuren reeds bij verhitten in het luchtledige overgaan in lactiden; β-oxyzuren geven bij verhitting onder afsplitsing van water onverzadigde zuren, terwijl γ- en δ-oxyzuren zeer gemakkelijk lactonen vormen.

Hieruit blijkt dat in het algemeen stoffen, die een carboxyl en een hydroxylgroep bezitten, steeds een groote neiging hebben water tusschen deze 2 groepen af te splitsen, zij het dat dit plaats heeft tusschen de groepen van één molecule, zij het dat de reactie tusschen 2 moleculen verloopt.

Alleen de β-oxyzuren maken hierop een schijnbare uitzondering. Het β-phenylhydracrylzuur bijvoorbeeld valt bij langzaam verhitten op 180° uiteen in kaneelzuur en water volgens de volgende vergelijking

$$\underset{\displaystyle\text{OH}}{C_6H_5\overset{}{\underset{|}{C}}HCH_2COOH} \rightarrow C_6H_5CH{=}CHCOOH + H_2O.$$

Het schijnt dus alsof een afsplitsing van water tusschen de naast elkaar liggende groepen CHOH en CH_2 plaats had.

Bij stoffen die geen carboxylgroep bezitten heeft deze afsplitsing van water niet gemakkelijk plaats, zooals uit de volgende voorbeelden kan blijken.

$(CH_3)_2\ C_6H_3CH\ (OH)\ CH_2CH_2CH_3$ kookt bij 270° [2]).

---

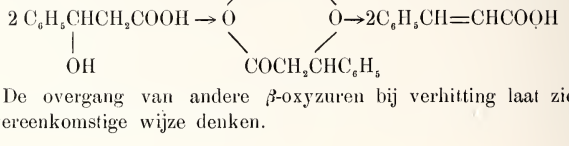
1) Ber. 42, 515 (1909).

2) BEILSTEIN II, blz. 1067.

$CH_3CHOHC_6H_2(CH_3)_3$ kookt bij 248° [1]).

$C_6H_5CH_2CH(OH)C_6H_5$ smelt bij 62° en distilleert onveranderd [2]).

Ook niet-aromatische secundaire alcoholen koken meestal onveranderd [3]). Neemt men echter aan, dat uit het β-phenylhydracrylzuur eerst een lactide ontstaat, dan wordt deze gemakkelijke waterafsplitsing begrijpelijk.



De overgang van andere β-oxyzuren bij verhitting laat zich op overeenkomstige wijze denken.

Scheikunde. — De Heer VAN ROMBURGH biedt namens den Heer G. VAN ROMBURGH, chem. docts. eene mededeeling aan „*Over nitroderivaten van alkylbenzidinen*".

(Mede aangeboden door den Heer FRANCHIMONT).

Door MERTENS [4]) werd in 1877 bij de nitreering van dimethylaniline als bijproduct verkregen eene oranjegele, in alkohol moeilijk oplosbare verbinding, die den naam isodinitrodimethylaniline verkreeg. Door koken met geconcentreerd salpeterzuur werd hieruit een product verkregen, dat hij eenige jaren [5]) later opnieuw onderzocht en voor dinitrophenylmethylnitramine hield. Door koken met phenol ontstaat daaruit een prachtig rood gekleurde verbinding, welke als tetranitrodimethylazobenzol beschreven werd. Kort daarop toonde VAN ROMBURGH [6]) aan, dat deze door MERTENS gevonden verbindingen derivaten zijn van een tetranitrobenzidine, zonder dat echter de plaats der nitrogroepen bepaald werd.

Ik heb mij voorgesteld, te trachten, de structuur van deze producten op te helderen en tegelijkertijd nog een aantal nitroverbindingen in de alkylbenzidinereeks, zoomede eenige reductieproducten ervan, te bestudeeren.

Het tetranitrotetramethylbenzidine, dat onder de omstandigheden

[1]) Ber. **31**, 1008 (1898).
[2]) Ann. **155**, 63 (1870).
[3]) C. 1901 I, blz 623.
[4]) Diss. Leiden, 1877,
[5]) Ber. d D. Chem Ges. **19**, 2123 (1886).
[6]) Rec. d. Trav. Chim. **5**, 240 (1886).

bij de bovenaangehaalde nitreering in geringe hoeveelheid optreedt, verkrijgt men in een opbrengst van ongeveer 35% van het gebruikte dimethylaniline, wanneer men als volgt te werk gaat:

30 G. dimethylaniline worden opgelost in 900 cM³. salpeterzuur S.G. 1.11, die in ijswater worden afgekoeld op ongeveer 5°. Men schudt flink door, laat nog eenigen tijd in het ijswater en vervolgens bij gewone temperatuur staan. Het product, dat zich na een nacht gevormd heeft, verzamelt men, kookt het met alkohol uit en filtreert door een warmwatertrechter. De zoo verkregen stof is reeds dadelijk zeer zuiver en ontleedt, uit phenol omgekristalliseerd, bij 272°.

Kaliloog zou op deze verbinding niet inwerken. Echter kon ik vaststellen, dat bij voortgezet koken toch eenige vorming van dimethylamine optreedt.

De wijze, waarop het product ontstaat, rechtvaardigt het vermoeden, dat de nitrogroepen de plaatsen 3.3′.5.5′. innemen. Immers ontstaat bij de nitreering van dimethylaniline, zooals Pinnow [1]) aantoonde, althans in verdund zwavelzure oplossing, o.a. orthonitrodimethylaniline, welk product niet gemakkelijk verder genitreerd wordt. Daar salpeterzuur in geringe concentratie, zooals ik bij bovenstaande proef gebruikte, oxydeerend kan werken, zou het dit o.nitrodimethylaniline op de nog vrije para-plaats kunnen aangrijpen en o.o′.dinitrotetramethylbenzidine doen ontstaan, dat wel gemakkelijk verder genitreerd zou worden, vooral in tegenwoordigheid van salpeterigzuur. De nitrogroepen oefenen bij deze verdere nitreering, zooals bekend is, een invloed uit van dien aard, dat de nieuw ingetreden nitrogroepen zich meta plaatsen ten opzichte van de eerste. Ook ware het mogelijk, dat het dimethylaniline zelve direct geoxydeerd werd tot een benzidine-derivaat, waarvan naar analogie met verschillende andere benzol-derivaten, waarin de paraplaats ten opzichte der aminogroep bezet is, aangenomen mag worden, dat de nitreering op overeenkomstige wijze zal geschieden. Daarom heb ik in de eerste plaats getracht, het 3.3′.5.5′. tetranitrotetramethylbenzidine synthetisch te bereiden.

Na verschillende vergeefsche pogingen, waarbij ik thans niet stil zal staan, heb ik den volgenden weg ingeslagen.

Ik ging uit van p. biphenoldiaethylaether, dien ik bereidde volgens voorschrift van Hirsch [2]) en met rookend salpeterzuur behandelde. De donkere oplossing wordt bij verhitten spoedig lichtgeel gekleurd en tetranitrobiphenoldiaethylaether kristalliseert bij bekoeling

---

[1]) Ber. d. D. Chem. Ges. **32**, 1666 (1899)

[2]) Ber. d. D. Chem. Ges. **22**, 335 (1889).

er uit in lange, doorschijnende, kleurlooze naalden, die bij 256–257° smelten.

Analyse: gevonden		45.6 % C.	3.5 % H	13.5 % N.
berek. voor	$C_{16}H_{14}N_4O_6$	45.5 „	3.3 „	13.3 „

2 G. van den tetranitrobiphenolaether bracht ik in een buis van resistent-glas, en voegde er een oplossing van 1 G. dimethylamine in 25 cM³. alkohol aan toe. De dichtgesmolten buis werd eerst in een kokend waterbad geplaatst, waardoor de inhoud zich langzamerhand oranjerood kleurde. Verder verhitte ik nog eenige uren op 120°, waarna bleek, dat zich een roode kristalmassa had afgescheiden. Dit product werd afgefiltreerd en met warmen alkohol en warm water uitgewasschen, waarbij bleek, dat de verbinding in het laatste oploste. Door bij de roodgekleurde oplossing sterk zoutzuur te voegen, sloeg een geel gekleurde verbinding neer, die uit azijnzuur omgekristalliseerd kon worden en bij 223° smolt. Het scheen mij niet onwaarschijnlijk toe, dat dit product tetranitrobiphenol was en inderdaad vertoonde het, met deze stof gemengd, geen smeltpuntsverlaging.

Over de structuur ervan bleken echter de meeningen verdeeld. Door het met sterk salpeterzuur te koken, gelukte het mij, evenals aan Schmidt en Schultz [1]), het in pikrinezuur over te voeren, zoodat de stand van de nitrogroepen in dit tetranitrobiphenol en derhalve ook in den door mij verkregen aether 3.3'.5.5' moet zijn.

Het tetranitrotetramethylbenzidine had zich intusschen niet gevormd. Daarom nam ik een andere proef, waarbij ik op den tetranitrobiphenoldiaethylaether monomethylamine liet inwerken. Ook nu kleurde de inhoud van de buis zich reeds in het kokende waterbad oranje en na de verhitting had zich weder een roode kristalbrij in de buis afgezet.

Wederom wiesch ik met warmen alkohol en warm water uit, maar nu liep dit laatste zeer spoedig kleurloos af, terwijl een donkerroode kristalmassa op het filter achterbleef. Zij kon uit phenol omgekristalliseerd worden. De zoo verkregen verbinding ontleedde bij 284°, evenals het door Mertens verkregen product, waarmede het identisch bleek.

De synthese van tetranitrodimethylbenzidine was dus gelukt en nu was tevens ontwijfelbaar bewezen, dat het een 3.3'.5.5'. verbinding was, wat derhalve ook voor het tetranitrotetramethylbenzidine en zijne derivaten geldt.

De moeilijke ontleedbaarheid door kokende kali zal bij deze ver-

[1]) Ann. d. Chemie **207**, 334 (1881).

binding wellicht aan hare geringe oplosbaarheid toegeschreven moeten worden.

Door bovengenoemde proeven was nu tevens de mogelijkheid geopend voor de synthese van allerlei tetranitroalkylbenzidinen.

Zoo heb ik op den tetranitrobiphenolaether laten inwerken aethylamine en verkreeg een verbinding, die, uit aethylbenzoaat omgekristalliseerd, in geelroode naaldjes kristalliseert, welke bij 248° onder ontleding smelten. Deze zelfde stof kon ik ook uit tetraaethylbenzidine bereiden.

Verder heb ik propyl-, isopropyl-, isobutyl- en allylamine laten reageeren. De aldus verkregen verbindingen, met hare smelt- of ontleedpunten, heb ik in de volgende tabel samengevat, waarin ook de uit de verschillende producten ontstane eindnitreeringsverbindingen (nitraminen) zijn opgenomen. Deze nitraminen zijn alle uiterst lichtgeel gekleurd.

Monoalkylverbindingen				overeenkomstige nitraminen	
Methyl	rood	284°	(ontl.)	230°	(ontl.)
aethyl	geelrood	248°	,,	224°	,,
propyl	donkerrood	202°	,,	213°	,,
isopropyl	,,	250°	,,	209°	,,
isobutyl	,,	194°	,,	205°	,,
allyl	geelrood	± 208°	,,	± 90°	,,

Met tin en zoutzuur laat zich, zoowel het tetranitrotetramethyl- als het tetranitrodimethylbenzidine en het uit deze verbindingen verkregen eindnitreeringsproduct reduceeren.

Doordat deze stoffen practisch in zoutzuur onoplosbaar zijn, verloopt de reactie zeer langzaam; vooral de beide laatstgenoemde verbindingen moeten geruimen tijd gekookt worden, voordat alles in oplossing is gegaan. Bij bekoeling kristalliseeren de tindubbelzouten in kleurlooze schubjes uit. Met zwavelwaterstof verwijderde ik het tin en door toevoeging van sterk zoutzuur aan de filtraten verkreeg ik in fraaie, kleurlooze naaldjes de chloorhydraten van het tetraminotetramethyl- en van het tetraminodimethylbenzidine.

Dit eerste product begint zich bij 240° donker te kleuren en ontleedt bij 251°. Het bevat 4 moleculen zoutzuur en 2 moleculen water.

Analyse: Gevonden 39.4% C 6.7% H 17.5% N

Berekend voor $C_{16}H_{32}N_6O_2Cl_4$ 39.8 ,, 6.6 ,, 17.4 ,,

Het tetraminodimethylbenzidine, dat zoowel uit het tetranitrodi-

methylbenzidine als uit het eindproduct ontstaat, kristalliseert met 4 moleculen zoutzuur en 1 molecuul water.

Analyse: Gevonden		38.8% C	6.4% H	19.3% N
Berekend voor	$C_{14}H_{26}N_6OCl_4$	38.5 „	5.8 „	19.3 „

Het mocht mij gelukken, deze aminoverbindingen te diazoteeren en er door koppeling aan daarvoor in aanmerking komende stoffen, zooals de verschillende naphtylaminosulfozuren en naphtolsulfozuren een aantal kleurstoffen uit te bereiden, die in kleur varieeren tusschen rood en blauw-violet. Sommige dezer kleurstoffen vertoonen de eigenschap om katoen zonder bijtmiddel echt te kleuren.

Meer uitvoerige mededeelingen over de in dit stuk beschreven verbindingen zullen eerlang in het Rec. d. Trav. Chim. worden gepubliceerd.

Org. Chem. Laboratorium der Rijks-Universiteit te Utrecht.

Anatomie. — De Heer Winkler biedt eene mededeeling aan van den Heer H. A. Vermeulen: „*Het vagusareal van Camelopardalus giraffa*".

(Mede aangeboden door den Heer Boeke).

Lesbre heeft in zijn uitvoerige verhandeling „Recherches anatomiques sur les Camélidés" (Archives du Muséum d'Histoire naturelle de Lyon, tome VIII 1903), beschreven dat in deze dieren géén nervus accessorius spinalis voorkomt en dat de nervus laryngeus inferior hierin niet het gewone recurrente verloop heeft, doch gemeenschappelijk met den nervus laryngeus superior uit den vagusstam komt. Hij heeft getracht deze laatste omstandigheid te verklaren door het vermoeden uit te spreken dat het gewone verloop van den nervus recurrens, door den ongewoon langen hals van Cameliden ondoelmatig zou zijn, hierbij de wenschelijkheid uitsprekende, dat genoemde verhoudingen ook in den giraffe zouden worden bestudeerd, waardoor wellicht aan zijn vermoeden steun kan worden gegeven, indien bij dit uitermate langhalzige dier gelijke verhoudingen zouden worden aangetroffen.

Bij het microscopisch onderzoek van het vagusareal van Cameliden is mij gebleken dat een nucleus accessorii spinalis wel aanwezig is en dat de nucleus ambiguus, speciaal in het spinaal derde gedeelte in deze dieren gering ontwikkeld is. Bovendien werden door mij enkele andere merkwaardige verhoudingen gevonden, speciaal van vagus en

accessoriuskernen van Cameliden[1]) hetgeen in mij den lust deed ontwaken na te gaan, wat hieromtrent in de giraffe aanwezig is. Ik heb alléén een gedeelte van het centrale zenuwstelsel van deze diersoort kunnen onderzoeken, waartoe ik in de gelegenheid gesteld ben geworden, doordat mij een gedeelte van het in het Centraal Instituut voor hersenonderzoek te Amsterdam aanwezige materiaal welwillend door den Directeur, Dr. C. U. Ariëns Kappers, ter beschikking werd gesteld. Dit omvatte den hersenstam en een stuk van het eerste cervicale segment van een, het eerste en het tweede cervicale segment van een ander exemplaar. Aan laatstgenoemd praeparaat waren de nervi accessorii Willisii in hun gewoon verloop, tusschen de wortels van de beide eerste cervicale zenuwen door, volkomen intact gebleven, zoodat, althans ter plaatse, in dit opzicht, de giraffe van kameelachtige dieren verschilt. Van het gedeelte halsmerg en het vagusareal van het eerstgenoemde praeparaat zijn ongeveer 2500 coupes van 18μ gekleurd met cresilviolet. Van een gedeelte van het tweede praeparaat zijn alterneerende seriën volgens Weigert Pal en van Gieson gemaakt, terwijl het andere gedeelte, voor het vezelverloop, bewerkt is geworden naar de methode van Sheldon.

De, in deze verhandeling voorkomende afbeeldingen zijn, natuurlijk met uitzondering van de schemata, overgetrokken naar microphoto's, in genoemd instituut vervaardigd.

De dorsale motorische vaguskern. Bij geen zoogdier, tot op heden door mij onderzocht, ligt zulk een groot gedeelte van deze kern in het gesloten gedeelte der oblongata. Bij het paard, het rund en het schaap ligt $^2/_5$ gedeelte van deze kernzuil spinaal van den calamus, bij het varken en den hond is zij ongeveer gelijkelijk verdeeld over het gesloten en het open gedeelte der oblongata, bij de geit, den lama en den kameel is $^3/_5$ ervan, bij den giraffe niet minder dan c.c. $^4/_5$ spinaal van den calamus gelegen (Serie van 1285 coupes waarvan 1007 spinaal en 278 frontaal van den calamus) (fig. 1 en 2).

In het meest spinale gedeelte van de kernzuil komt de dorsale motorische vaguskern in den giraffe niet constant voor en gelijkt zij in haar optreden op den ambiguus (fig. 1). Zij treedt met weinige cellen te voorschijn op de gewone plaats, dorsolateraal van het canalis centralis. Vele tientallen van coupes frontaler blijft zij zeer gering ontwikkeld en blijkt niet zelden geheel absent te zijn. Ondanks hare geringe ontwikkeling doet zij zich in dit gebied verschillend voor. Nu zijn enkele cellen te zien in een klein groepje

[1]) H. A. Vermeulen. Over het vagusareal van Cameliden, Koninklijke Akademie van Wetenschappen te Amsterdam, vergadering van 30 December 1914. Deel XXIII.

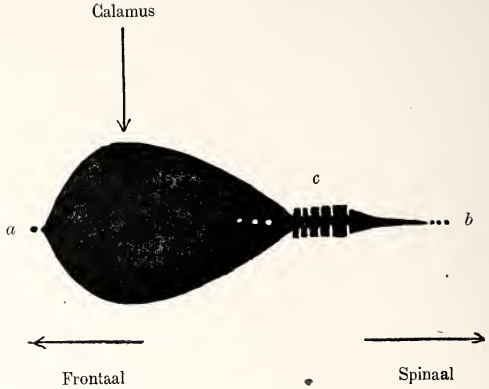
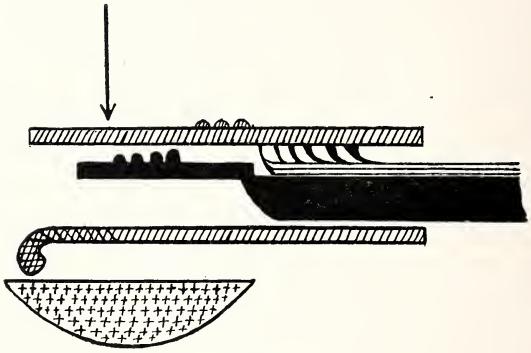


Fig. 1. Dorsale motorische vaguskern van de Giraffe.
a. afzonderlijk celgroepje aan de frontale pool.
b. afzonderlijke celgroepjes aan de spinale pool.
c. aanzwellingen door versmelting met nucleus XI.
o o o nucleus motorius commissuralis sagi.



VERKLARING DER TEEKENS.

= Calamus = Oliva inferior = Nucleus IX

= Nucl. X = Nucl. XI = Nucl. XII + Cervicale I

Fig. 2.

vereenigd, dan weer zien wij meerdere cellen, waarvan verscheidene in een ventraler niveau zijn verplaatst, of zien wij een smalle horizontaal verloopende cellenreeks zich lateraalwaarts uitbreiden. Zijn in deze laatste gevallen in een of meer coupes de in vorige coupes meest mediaal gelegen cellen verdwenen, dan frappeert de sterk laterale ligging van het celgroepje in de richting van nucleus XI, op de grens van voor en achterhoorn. Meer frontaal zien wij wat dit beteekent want weldra treedt de nucleus accessorii, op deze plaats, op en zien wij in elf achtereenvolgende coupes een totale versmelting van accessorius en dorsale motorische vaguskern (fig. 3), gelijk door mij, zij het in minder sterke mate, eveneens geconstateerd is bij kameel en lama. In hetzelfde gebied zijn ook constant cellen, behoorende tot de vagusgroep in een meer ventraal gelegen niveau afgezakt, over het algemeen zijn deze ventraler gelegen cellen grooter dan die van het vagustype en gelijken zij hierin meer op die van den nucleus XI (fig. 3). Nadat de dorsale motorische vaguskern zich van de accessoriuskern heeft los gemaakt en deze laatste, ter plaatse, tot op weinige cellen na verdwenen is, telt eerstgenoemde 15 à 16 cellen, veelal min of meer duidelijk in twee boven elkaar geplaatste rijen gerangschikt. Iets meer frontaal treedt nucleus XI weer krachtiger op om spoedig daarna weer even duidelijk in verbinding te treden met de vaguskern in kwestie. Ook nu gaan ze weer uiteen, verdwijnt de accessoriuskern geheel of nagenoeg geheel, waarna de dorsale motorische vaguskern zich voordoet als een los gebouwde celgroep waarin gemiddeld 20 cellen voorkomen. Het geheel is min of meer eivormig met lateraal gerichte stompe pool. Opvallend groot is in dit gebied het celtype; ventraalwaarts verplaatste cellen zijn niet meer waar te nemen. Enkele coupes frontaler wordt het celtype weer kleiner en vermindert de kern aanzienlijk in omvang, in tal van coupes bevat zij slechts 3 à 4 cellen, weldra echter treedt de accessoriuskern weer op en speelt het vereenigingsproces met de vaguskern

Fig. 3. Versmelting van nucleus dorsalis motorius vagi met nucleus accessorii; verplaatsing van vaguscellen in een ventraler niveau.

zich voor de derde maal af. Nu echter blijven beide kernen kort bijeen, slechts in weinige coupes is het duidelijke verband tusschen X en XI kern waar te nemen. Gelijktijdig echter zijn wederom vaguscellen in een ventraler niveau verplaatst. Het gansche proces, vermindering in omvang van nucleus X dorsalis, versmelting daarna met de accessoriuskern, onder gelijktijdige uittreding van vaguscellen in een ventraler gebied, is hierna nog tweemaal, zij het dan ook in geringe mate, waar te nemen. In de giraffe komt de vereeniging van de dorsale motorische vaguskern met de accessoriuskern dus op vijf successievelijk op elkander volgende plaatsen voor. (fig. 2). Dit geschiedt vóór iets van de tongkern te bespeuren is. Van nu af aan treedt de dorsale motorische vaguskern constant op; zij is los gebouwd en eivormig, met de stompe pool ventrolateraal gericht en bevat dan 20—25 meerendeels groote cellen (maximaal 50 μ); dikwerf valt ook hier op dat de lateraal gelegen cellen van grooter type zijn dan de meer mediaal gelegene. Als bij lama en kameel komen de celgroepen van rechts en links onmiddellijk tegen de raphé en weldra zien wij ook hier een commissurale motorische vaguskern optreden, als door mij voor lama en kameel beschreven is. Zij treedt op nabij de spinale pool van nucleus XII, is minder ontwikkeld dan in Cameliden en in haar optreden niet constant. (fig. 1, 2 en 4).

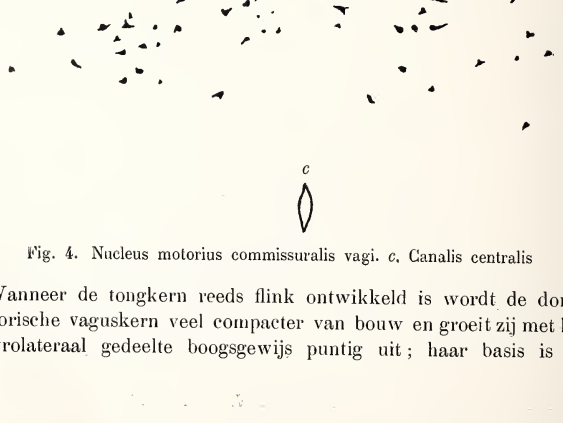


Fig. 4. Nucleus motorius commissuralis vagi. *c*. Canalis centralis

Wanneer de tongkern reeds flink ontwikkeld is wordt de dorsale motorische vaguskern veel compacter van bouw en groeit zij met haar ventrolateraal gedeelte boogsgewijs puntig uit; haar basis is dan

Fig. 5. Sikkelvormige dorsale motorische vaguskern; verbinding met nucleus XII.

mediodorsaal gericht, zoodat het geheel min of meer den vorm van een sikkel krijgt. In zéér veel coupes zien wij ook hier talrijke cellen ventraal verhuisd, zoodat niet zelden een formeele brug gevormd is tusschen haar en den nucleus hypoglossi. Zij bevat in dit gebied 90—100 cellen. (fig. 5). Meer frontaal zakt de ventrolaterale pool hoe langer hoe meer en verwijderen de kernen van rechts en van links zich geleidelijk van elkaar. De ontwikkeling van de kern is ook nu niet overal gelijk, soms is zij verbazend sterk, met overheerschend groot celtype; op andere plaatsen is het aantal cellen sterk verminderd en vertoont de celgroep lacunen. In een opvolgend gebied verkrijgt de kern een onregelmatige gedaante doordat behalve de ventraal verplaatste cellen ook cellen in dorsolaterale richting zijn uitgetreden;

Fig. 6.

deze zijn niet zelden tot aparte celgroepjes gerangschikt. Nabij den calamus wordt de kern plomp van bouw doordat ook het middenstuk aanzwelt; zeer duidelijk treden nu afzonderlijke localisaties op doordat dorsomediaal en dorsolateraal van het groote geheel zich celgroepjes afscheiden. (fig. 6). Dat deze groepjes bij de vaguskern behooren leeren ons de coupes onmiddellijk frontaal van den calamus, waar blijkt dat de kern zich door uitloopers in genoemde richtingen vergroot, welke uitloopers zich met deze celgroepjes verbinden. Ook de ventrolaterale punt groeit nog meer uit (fig. 7);

Fig. 7.

niet zelden is deze doorbroken, zoodat het meest distale gedeelte zich dan ook als een aparte celgroep voordoet. In dit niveau kunnen in talrijke coupes c.c. 200 cellen geteld worden. Meer frontaal verdwijnt de ventrolaterale uitlooper, de dorsolaterale wordt zwaarder zoodat de kern thans den vorm van een driehoek krijgt met breede, naar het ependym gerichte, basis. Nu treden in het latero-dorsale gedeelte meermalen twee of drie afzonderlijke celgroepen op, soms geheel van de hoofdkern gescheiden, dan weer door enkele cellen er mede verbonden. (fig. 8). Deze zijn zelfs nog waar te nemen wanneer de hoofdkern reeds aanzienlijk verminderd is, dit geschiedt het eerst mediaal, gelijktijdig vermindert het aantal cellen in de

geheele kern zoodat haar bouw losser wordt. Naarmate de kern in omvang afneemt wordt het celtype kleiner, zoodat ten slotte in het langst bestaande ventrolaterale gedeelte het voor deze kern groote

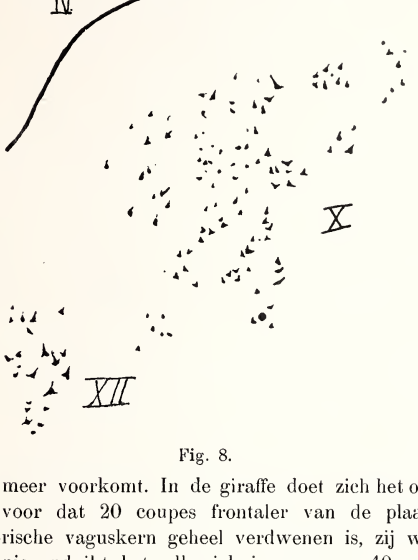


Fig. 8.

celtype niet meer voorkomt. In de giraffe doet zich het opmerkelijke verschijnsel voor dat 20 coupes frontaler van de plaats waar de dorsale motorische vaguskern geheel verdwenen is, zij weer als een klein celgroepje opduikt hetwelk zich in ongeveer 40 coupes handhaaft, om daarna voor goed te verdwijnen. (fig. 1).

Nucleus ambiguus. Over het algemeen is de ambiguus in de giraffe sterk ontwikkeld. Alleen in het meest spinale gedeelte is zij klein, bevat zij 8—12 cellen en treedt zij afwisselend op. In dit niveau is door mij herhaaldelijk en veel duidelijker dan zulks het geval was in den kameel en in den lama het gelijktijdig aanwezig zijn geconstateerd geworden van den nucleus dorsalis vagi, den nucleus accessorii en den ambiguus. Reeds nabij de spinale pool van de tongkern echter is de ambiguus van de giraffe veelal aangezwollen tot een machtige kern die wel is waar in afmeting vaak verschilt maar in talrijke coupes constant aan te toonen is. In de sterkste ontwikkeling ter plaatse zien wij een losgebouwde kern uit ± 45 groote cellen opgebouwd, het geheel is in ventrolaterale richting gerangschikt (fig. 9). Niet zelden is dit ventrolaterale

gedeelte opvallend sterker ontwikkeld dan de rest. Dit gedeelte groeit weldra met een bijzonder groot celtype in nagenoeg horizontale

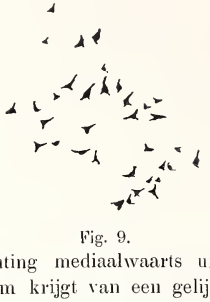


Fig. 9.

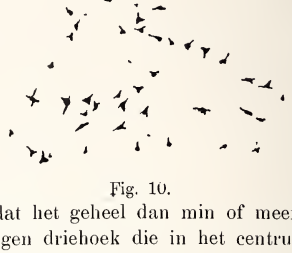


Fig. 10.

richting mediaalwaarts uit zoodat het geheel dan min of meer den vorm krijgt van een gelijkbeenigen driehoek die in het centrum en aan de mediale zijde het minst aantal cellen bevat (fig. 10). Meermalen zien wij in opvolgende coupes in hoofdzaak de basis van den driehoek zoodat de kern zich dan voordoet als een horizontale zuil uit zéér groote cellen opgebouwd. In c.c. 300 opvolgende coupes is de ambiguus in dit gebied in de beschreven vormen duidelijk waarneembaar, daarna treedt hij zeer afwisselend op, soms ontbreekt hij geheel, op de meeste plaatsen evenwel is hij in minder sterke ontwikkeling dan te voren, in verschillende gedaanten aanwezig; wij kunnen twee afzonderlijke celgroepen te zien krijgen, een mediodorsale en een ventrolaterale (nucleus laryngeus en nucleus cardiacus van Kosaka en Yagita) of alleen het ventrolaterale gedeelte hiervan, soms voegen zich hierbij verspreide cellen die in vage omtrekken aan het geheel wederom den driehoekvorm geven, welke de kern meer spinaal vertoont. Geleidelijk zien wij haar nu tot nabij den calamus weer aangroeien en dezelfde vormen als te voren aannemen. Eerst een groote losse groep waarin tot 50 cellen geteld kunnen worden en daarna den driehoekvorm met alle derivaten van dien, nu in hoofdzaak de horizontale basis, dan, daarnevens de laterale zijde of den geheelen driehoek. Soms zijn de drie hoeken door fraaie groepen cellen scherp omschreven, terwijl hier de typische vorm van den ambiguus met zijn dorsomediaal en ventrolateraal gedeelte ook vertegenwoordigd is. Bij den calamus wederom vermindering tot 8—12 cellen, geplaatst in ventrolaterale richting, terwijl vanaf den calamus tot aan de frontale pool van nucleus XII de ontwikkeling veel minder sterk is dan spinaal van den calamus. Maximaal bevat de ambiguus hier 18—20 cellen, soms ontbreekt hij. Aan de fron-

tale pool van de tongkern zien wij zéér duidelijk in enkele coupes het afzakken van eenige ambiguuscellen in een ventraler gelegen niveau en weldra treedt hierna de geweldige frontale aanzwelling voor den dag. Deze ontwikkelt zich tot een onregelmatig ovaal geheel met maximaal 110, meerendeels groote, echte ambiguuscellen. Als in den lama en in den kameel liggen de cellen hier niet dicht opeen maar tamelijk verspreid. Ventraal van deze groote ligt een veel kleinere groep, meerendeels uit cellen opgebouwd van een veel kleiner type. Of deze ook tot den ambiguus behoort durf ik niet beslissen (fig. 2 en 11). Als steeds vermindert de aanzwelling van den ambiguus ook hier aan de frontale pool van de dorsale motorische vaguskern om daarna zeer snel af te nemen. Tien coupes vóór zijn verdwijnen kunnen nog 25 cellen geteld worden. In dit dier reikt de frontale pool van den ambiguus 46 coupes frontaal van de dorsale motorische vaguskern (fig. 2) en komt hij over een uitbreiding van 12 coupes in het gebied van den nucleus facialis. De ambiguusrest is dan gelegen dorsomediaal van de caudale pool van Nucleus VII.

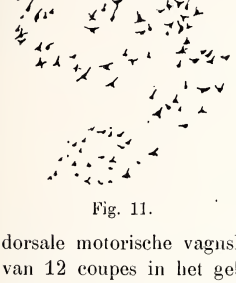


Fig. 11.

Nucleus accessorii. In deze serie zijn de eerste XI cellen op de grens van voor en achterhoorn 1188 coupes spinaal van het optreden van den nucleus motorius dorsalis vagi te zien. Weldra vermeerderen zij ter plaatse en is een groep van 14 cellen, van kleiner type dan de groote motorische voorhoorncellen, aanwezig. Snel neemt zij in omvang af om spoedig, ter plaatse, geheel te verdwijnen, dan echter treden in meerdere coupes cellen van gelijk type op dorsolateraal van het canalis centralis, méér lateraal dan waar straks de dorsale motorische vaguskern verschijnen zal, in andere coupes zijn gelijke cellen nog meer lateraalwaarts te zien dus in het grauw, onmiddellijk mediaal van den hoek tusschen voor- en achterhoorn. Daarna treedt de XI kern weer op de zooeven genoemde scherp omschreven plaats op en zien wij hoe voorhoorncellen van de laterale groep zóó hoog zijn opgestegen, dat zij in het grauw tusschen voor- en achterhoorn gelegen zijn en één geheel vormen met nucl: XI, zoodat herhaaldelijk de indruk wordt gevormd dat de XI kern aldaar, in haar ventrale gedeelte door voorhoorncellen versterkt wordt, of dat de XI kern zelve zich langs den lateralen voorhoornrand ventraalwaarts voortzet (fig. 12). Méér frontraal is de XI kern afwisselend sterk ontwikkeld, soms minimaal, om spoedig krachtiger dan te voren te

Fig. 12.

voorschijn te treden. Zij bevat dan tot 32 cellen toe. In haar sterkste ontwikkeling is zij peervormig met lateraalwaarts, in de substantia reticularis uitgegroeide punt; vele cellen vertoonen grooter type dan voorheen, ook hier is contact met voorhoornelementen herhaaldelijk waar te nemen (fig. 13).

Fig. 13.

Wanneer de kern nu wéér afneemt zien wij meermalen dat alléén het meest laterale gedeelte ontwikkeld is, zoodat zij in deze coupes uitsluitend in de substantia reticularis gelegen is; op andere plaatsen zien wij dat alléén het middenstuk van het geheel verdwenen is en de kern alsdan bestaat uit een mediaal en een lateraal gedeelte, het eerste op de gewone plaats, tusschen voor- en achterhoorn, het laatste lateraal daarvan in de substantia reticularis (fig. 14). Eveneens valt nu ook in dit gebied waar te nemen dat soms cellen optreden mediaal van het geheel, in den z.g. middenhoorn, dorso-lateraal van het canalis centralis, zooals tevoren ook reeds is geconstateerd geworden. Nu volgen vele tientallen van coupes waarin de XI kern op de bekende plaats niet aanwezig of slechts aangeduid is, wel zijn dan weer sterk opwaarts gestegen laterale voorhoorncellen te zien of cellen in horizontale richting, lateraal in den middenhoorn. Hierop volgt wederom een sterk aanzwellen en lateraal-waarts, in de substantia reticularis uitgroeien van de XI kern, tot een complex van maximaal 38 cellen toe, waarna de reductie weer intreedt onder dezelfde verhoudingen als te voren, plaatselijk weer een mediaal en een lateraal gedeelte van de kern optreedt, of een van beide gedeelten, of cellen in den middenhoorn te zien komen. Ook het contact met voorhoorncellen is dan weer aanwezig. Hetzelfde proces herhaalt zich eenige malen, het mediale gedeelte, dus in de richting van de plaats waar weldra de dorsale motorische vaguskern verschijnen zal wordt meermalen sterker ontwikkeld dan te voren aangetroffen. In deze serie zien wij dus in het eerste cervicale segment eenige malen afwisselend op de meermalen aangegeven plaats een uiterst geringe ontwikkeling van de accessoriuskern, gevolgd door een geleidelijk sterker

Fig. 14.
a mediaal. *b* lateraal gedeelte van $\times 1$.

worden, een uitgroeien ervan zoowel in mediale als in laterale richting, alsmede een contact met voorhoorncellen (of verplaatsing in ventrolaterale richting) totdat de dorsale motorische vaguskern verschijnt en het herhaaldelijk samensmelten van deze met de XI kern optreedt, als bij de beschrijving van genoemde vaguskern reeds is gemeld (fig. 2). De laatste versmelting van beide kernen komt 40 coupes spinaal van het optreden van de eerste XII cellen tot stand, in een gebied waar de voorhoornen nog flink ontwikkeld zijn en van de oliva inferior niets valt te bespeuren.

Ook in de Weigert-Pal, v. Gieson en Sheldon-seriën was de XI kern in het eerste cervicale segment op de meermalen aangeduide plaats te zien. In tal van coupes kon de uittreding van den nervus accessorii worden nagegaan. Dikwerf zien wij meerdere bundels uittreden door den processus postero-lateralis Ziehen, vaak drie evenwijdig aan elkaar, eerst in een opwaartsche boog, evenwijdig aan het distale gedeelte van den achterhoorn, om daarna lateraalwaarts uit te treden. Deze bundels verlaten de kern niet direct doch maken eerst een mediale bocht alvorens het grauw te verlaten. In enkele praeparaten viel waar te nemen dat zich bij deze bundels vezelen voegden uit een meer centraal gelegen gebied en eveneens uit een meer ventraal gelegen gebied. Behalve de genoemde bundels treden ook vezelen uit de XI kern en iets distaal hiervan direct uit dus zonder centrale buiging. Ook in het 2e cervicale segment waren uittredende XI wortels te zien, maar in belangrijk mindere mate en ontwikkeling dan in het 1e. In slechts enkele coupes waren aanduidingen van de XI kern op de grens van voor- en achterhoorn te constateeren, in meerdere waren wel cellen te zien in den processus postero-lateralis, waardoor de uittredende wortel zijn weg nam. Afgaande op de belangrijke vermindering van uittredende XI wortels in het 2e halssegment kan worden vermoed, dat in de giraffe de nervus accessorius spinalis zich slechts tot in het 2e halssegment of wellicht een weinig meer distaal hiervan uitstrekt. Gezien echter de zware taak die deze zenuw ongetwijfeld in dit dier te vervullen heeft, moet het niet onmogelijk worden geacht dat de XI kern zich toch nog verder uitstrekt en meer distaal, XI vezelen met cervicale zenuwen uittreden, zooals dit in Cameliden, waar een nervus accessorius spinalis geheel ontbreekt, overal het geval is.

Nucleus hypoglossi. Vóór de tongkern optreedt is de nucleus motorius dorsalis vagi flink ontwikkeld en zijn uittredende XII vezelen

waar te nemen; de directe voortzetting van den nucleus XII uit het voorhoorngrauw is, als bij lama en kameel, ook in de giraffe duidelijk te demonstreeren (fig. 2), typisch groote voorhoorncellen verplaatsen zich naar een hooger niveau en groepeeren zich weldra tot een groepje XII cellen. Dit geschiedt in deze serie 496 coupes spinaal van den calamus. Het eerst treedt een, ventrolateraal van het centraalkanaal gelegen, celgroepje op, uit 6—10 cellen bestaande, dat in tal van opvolgende coupes in gelijke ontwikkeling blijft. Steeds zien wij in dit areal cellen tusschen de dorsale motorische vaguskern en de tongkern; zij behooren duidelijk tot de vaguskern, eerstens door hun type, maar in de tweede plaats omdat er steeds eenige afstand blijft bestaan tusschen deze ventrale vaguscellen en de tongkern (fig. 15). Daarna groeit de nucleus XII eerst dorsolateraal uit en daarna mediaal, in de richting van de raphé. De kern bevat dan 30—35 groote cellen, het meerendeel bereikt een grootsten diameter van 85 μ; alleen de dorsolaterale groep bevat veelal cellen van kleiner type. Spoedig treedt in een ventraler gebied dan dáár waar de eerste XII cellen zijn opgetreden en mediaal daarvan een vierde groep cellen op, zoodat een groot complex is ontstaan, in de gedaante van een schuinliggenden vierhoek, welke 70—90 cellen bevat.

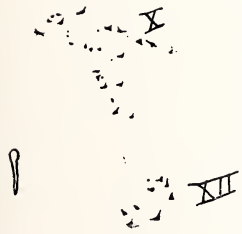


Fig. 15.

Fig. 16.

Duidelijk onderkennen wij hieraan een ventromediale, een ventrolaterale, een dorsomediale en een dorsolaterale groep. In vele coupes

komen ook enkele cellen in het centrum voor, in alle tal van cellen tusschen de tongkern en de dorsale motorische vaguskern. Niet zelden bestaat tusschen beide kernen een formeele brug (nucleus intermedius, fig. 16). Weinig meer frontaal stooten beide kernen tegen de raphé en 168 coupes spinaal van den calamus treden in de raphé enkele XII cellen op, waarna zich spoedig een nucleus commissuralis hypoglossi vertoont (fig, 17). In dit gebied treden veel

Fig. 17.

centrale cellen op in de onregelmatig vierhoekige tongkern. De commissurale tongkern blijkt geen continu verloop te hebben, in eenige opvolgende coupes is zij niet, in andere, daaropvolgende, weer wel waar te nemen. Steeds worden allerwege de verbindingscellen aangetroffen tusschen tongkern en aangrenzende vaguskern. Nu neemt de XII kern in omvang af, zij wordt ijl van bouw en vertoont op varieerende plaatsen lacunen, alleen de latero-dorsale en latero-ventrale gedeelten blijven constant, zelfs nu nog zijn af en toe commissuurcellen te zien en niet zelden is de brug naar de dorsale motorische vaguskern volkomen. Vervolgens verdwijnen de centrale cellen geheel en neemt ook het lateroventrale gedeelte sterk af, zoodat in hoofdzaak alleen het laterodorsale gedeelte en de verbindingscellen met de vaguskern behoorlijk zichtbaar blijven. Meer frontaal treden weer méér XII cellen op en geleidelijk herstelt zich, hoewel in minder krachtige mate dan voorheen, de onregelmatige vierhoekvorm; het centrum blijft arm aan cellen Dit proces herhaalt zich ten derde male, alles of nagenoeg alles verdwijnt met uitzondering van het dorsolaterale gedeelte en de verbindingsbrug met X dorsalis; steeds blijven afwisselend enkele commissuurcellen optreden. Bij den calamus wordt de groepeering anders; de dorso-

mediale en de dorsolaterale groep versmelten tot een langgestrekt driehoekig geheel waarvan de punt ventrolateraal is gericht: ventraal hiervan liggen de ventromediale en de ventrolaterale groep, thans tamelijk wel in hetzelfde niveau (fig. 18). Ook nog in dit gebied

Fig. 18.

van de tongkern zijn enkele cellen in de raphé waar te nemen, zij vertoonen echter niet meer het sprekende hypoglossustype maar zijn veel kleiner geworden. De eerstgenoemde groep verhoudt zich als de nucleus hypoglossi bij andere dieren, driehoekig van vorm en voor het meerendeel grootcellig is zij mediaal, onder het ependym van den vierden ventrikel gelegen; de ventrale groepen verhouden zich verschillend, enkele malen confluëeren zij, zoodat wij ventraal van de gewone tongkern een tweede tongkern te zien krijgen, opgebouwd uit een tamelijk breede horizontale reeks cellen, waarvan het celtype kleiner is geworden dan van de dorsaal gelegene (fig. 19); in den regel echter bestaat de ventrale tongkern uit een mediaal en een lateraal gedeelte. Tusschen het laterale gedeelte en de dorsale tongkern treffen wij veelal enkele groote XII cellen aan (fig. 19), niet zelden evenwel zijn beide hoofdgroepen geheel vrij van elkander. De mediale groep van de ventrale tongkern is van de raphé afgedwaald en gelijktijdig is nu tusschen de tongkern en de raphé een kleine groep celletjes opgetreden (nucleus funiculi teretis) (fig. 19*a*);

de verbindingsbrug met de vaguskern is verdwenen en in de plaats daarvan zijn een of meerdere groepjes cellen verschenen (nucleus

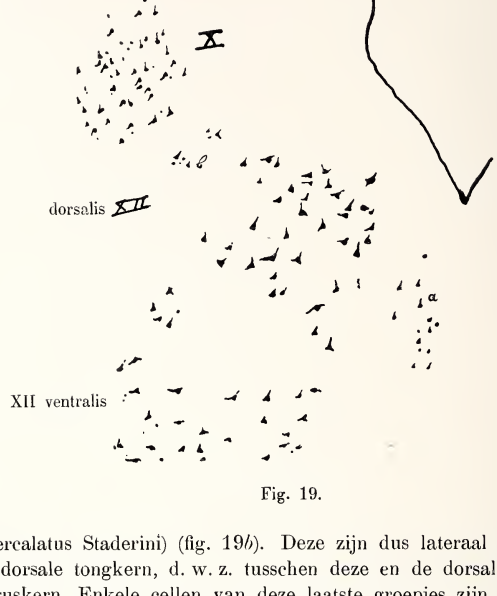


Fig. 19.

intercalatus Staderini) (fig. 19*b*). Deze zijn dus lateraal gelegen van de dorsale tongkern, d. w. z. tusschen deze en de dorsale motorische vaguskern. Enkele cellen van deze laatste groepjes zijn van grooter type dan die van het groepje naast de raphé. De ventrale tongkern vermindert allengs; het celtype is kleiner geworden, het mediale gedeelte verdwijnt het eerst, het laterale, gelegen onder de ventrale punt van XII dorsalis blijft het langst bestaan (fig. 20). De celgroep tusschen de raphé is grooter geworden; zij bevat ± 30 cellen waarvan vele van grooter type zijn dan de eerst optredende, spoedig treden ook hier in de raphé gelijksoortige cellen op zoodat beide kleincellige kernen, mediaal van de tongkernen door een verbindingsgroepje verbonden zijn. Ook in dit gebied zien wij vaak celletjes en celgroepjes tusschen tong en vaguskern. De distale kern is weldra geheel verdwenen, nog meer frontaal echter verandert het aspect wederom. Het dorsale gedeelte van XII dorsalis verdwijnt, het laterale gedeelte van XII ventralis treedt weer op, waarna dit laatste zich met de rest van XII dorsalis tot één groot geheel verbindt;

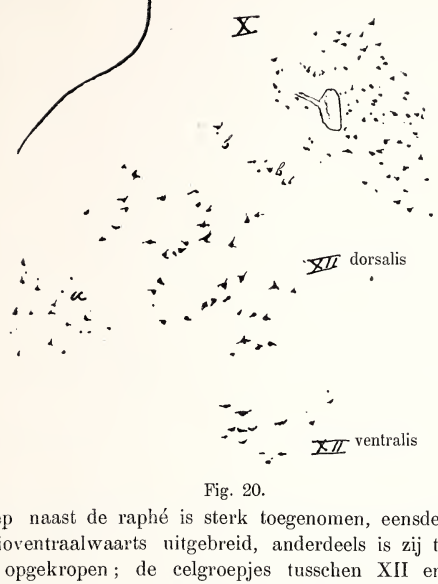


Fig. 20.

de celgroep naast de raphé is sterk toegenomen, eensdeels heeft zij zich medioventraalwaarts uitgebreid, anderdeels is zij tot nabij het ependym opgekropen; de celgroepjes tusschen XII en X dorsalis treden inconstant op, niet zelden echter ziet men een geleidelijke kleincellige voortzetting van den nucleus funiculi teretis in den nucleus intercalatus Staderini, over de tongkern heen. Deze laatste neemt nu snel in omvang af; 168 coupes frontaal van den calamus is zij verdwenen; het ventrolaterale gedeelte blijft het langst bestaan.

De oliva inferior van de giraffe treedt in het lateroventrale gebied van de spinale pool van nucleus XII op en groeit weldra sterk mediaalwaarts uit, welk mediaal gedeelte zich aanstonds opwaarts ombuigt en een krachtige lateraal uitgroeiende lamel gaat vormen. Spoedig komen de olijven van rechts en links aan de raphé bijeen en een weinig meer frontaal hiervan zien wij duidelijk een verbindingsolijf in de raphé. Nabij den calamus hebben de olijven zich weer van de raphé verwijderd en lost de dorsale lamel zich op in meerdere achtereen gelegen celgroepen waarin over het algemeen het celtype grooter wordt dan het tevoren was. Duidelijk puilt de sterk ontwikkelde olijf ventraalwaarts uit. Zij neemt geleidelijk, eerst lateraal, daarna ventraal af en breidt zich 360 coupes

frontaal van den calamus, d. w. z. tot even vóór het frontale einde van den ambiguus uit (36 coupes).

De nucleus reticularis inferior treedt 85 coupes spinaal van de oliva inferior en dorsolateraal van haar, met voor reticulaire elementen kleine cellen, op. Veelvuldig lost zij zich op in meerdere celgroepen, plaatselijk treffen wij in dit spinale gedeelte ook raphécellen aan; meer frontaal breidt zij zich over de olijf in mediale richting uit waarbij steeds weer de neiging tot groepeeren van celhoopjes voor den dag komt, waarna zij reeds spinaal van den calamus minder in omvang wordt; het celtype wordt grooter en het optreden van raphécellen meer constant. Tot aan de frontale polen van de vaguskernen blijven ophoopingen van groote cellen naast de raphé en lateraal daarvan verspreid liggende cellen waar te nemen, waarna eerstgenoemde groepen sterk verminderen en laatstgenoemde nog zichtbaar blijven. Over het algemeen is de nucleus reticularis inferior in de giraffe gering ontwikkeld.

Wat aangaat het voorkomen van een commissurale motorische vaguskern in de giraffe verwijs ik naar hetgeen daaromtrent door mij is opgemerkt in mijne mededeeling aan de Koninklijke Academie van Wetenschappen te Amsterdam van 18 Januari 1915: Het vagusareal bij Cameliden, (Deel XXIII) waarin een dergelijke kern in Cameliden is beschreven. Hoewel het aanwezig zijn van klieren in den oesophagus en in de proventriculi van de giraffe nog niet is aangetoond en dit argument vooralsnog voor eene uitbreiding van de dorsale motorische vaguskern met de commissurale kern niet kon worden aangevoerd, komt bij dit dier echter de buitengewone lengte van den slokdarm, nog meer dan in Cameliden, als argument voor genoemde beschouwing in aanmerking. De enorme ontwikkeling van de tongkern en hare uitbreiding met de commissurale tongkern houdt ongetwijfeld verband met het zeer intensieve gebruik dat de giraffe van zijn tong als grijporgaan maakt; als regel voedt het dier zich toch met bladeren uit de kronen van hooge palmboomen, welke met de tong worden gegrepen en daarna afgerukt. Omtrent de beteekenis van het voorkomen van een commissurale nucleus funiculi teretis en zijn directe overgang in den nucleus intercalatus Staderini kan ik geen nadere opgave doen. Het opvallend sterk ontwikkeld zijn van een groot gedeelte van den nucleus ambiguus spinaal van den calamus levert een streng contrast met het voorkomen van de kern ter plaatste bij Cameliden. Ik heb gemeend verband te mogen aannemen tusschen het korte, niet

recurrente verloop van den nervus laryngeus inferior en de geringe ontwikkeling van den nucleus ambiguus in zijn spinaal derde gedeelte bij Cameliden. Is dit juist dan zou men, afgaande op de sterke ontwikkeling van de kern op deze plaats in de giraffe mogen concludeeren dat de nervus recurrens ook in dit dier, ondanks zijn langen hals, ten volle zijn naam verdienen zou, in welk geval de hoogst exceptioneele verhouding van deze zenuw in Cameliden door Lesbre ten onrechte in verband zou zijn gebracht met den ongewoon langen hals van deze dieren.

Betreffende de verhoudingen van den nucleus accessorii in de giraffe veroorloof ik mij het volgende op te merken. Overeenstemming omtrent de ligging, de uitbreiding en het wezen van de kern bestaat tot op heden niet. Het meest is men het eens omtrent de ligging ervan in het eerste cervicale segment, n.l. ongeveer in het niveau van nittreding van den nervus accessorius, op de grens van voor- en achterhoorn en omgeving of volgens de nomenclatuur van Waldeyer in het laterale gedeelte van den middenhoorn. Deze ligging heeft Clarke reeds vastgesteld. Roller en Darkewitsch meenden dat de XI kern ook hier gelegen is in het meest *ventrolaterale* gedeelte van den voorhoorn. Volgens Dees behooren echter alleen de meest dorsaal gelegen cellen van deze groep tot de accessoriuskern, uit de ventrale zouden alleen voorhoornwortels ontspringen. Hij wees er op dat in het craniale gedeelte van het eerste cervicale segment de XI kern zich verplaatst naar het midden van den voorhoorn en daarna zijdelings komt te liggen. Ook Kaiser geeft aan dat spinaal van het eerste cervicale segment de XI kern zich distaal verplaatst. Volgens Obersteiner is genoemde kern aanvankelijk (5e cervicaal segment) *dorso*lateraal in den voorhoorn gelegen, nabij diens rand, cerebraalwaarts echter verplaatst zij zich centraal om in den nucleus ambiguus over te gaan. Cajal geeft als ligplaats van de XI kern, wat betreft het spinale gedeelte, den lateralen rand van den voorhoorn aan, meer frontaal de geheele dorsale helft van den voorhoorn. Kappers, cerebraalwaarts dorsolateraal van het canalis centralis, spinaalwaarts meer lateroventraal, naar de grens van voor- en achterhoorn en tenslotte lateroventraal daarvan. Ook Langelaan beschrijft de kern in het dorsolaterale gedeelte van den voorhoorn en uit de afbeelding blijkt dat ook hier de grens tusschen voor- en achterhoorn bedoeld wordt. Jacobsohn en Walter rekenen ook op stijgende cellen van de mediale groep voorhoorncellen tot den nucleus accessorii; Ziehen geeft aan dat de bedoelde kern, in het 1ste cervicale segment, gevormd wordt door een, aan de basis van den voorhoorn in de substantia reticularis uitstralend, pyrami-

daal uitsteeksel van de grauwe substantie, welk uitstekend gedeelte door hem processus posterolateralis cornu anterioris geheeten wordt en beschouwd als een directe voortzetting van de dorsolaterale groep voorhoorncellen.

Afgaande op hetgeen door mij in continueele seriën van lama, kameel en giraffe is gevonden, meen ik te mogen concludeeren dat de nucleus accessorii, spinaal van het 1e cervicale segment, geleidelijk van uit het laterodorsale gedeelte van den voorhoorn opstijgt en daardoor op de grens van voor- en achterhoorn komt te liggen en dat hij, eenmaal dáár gekomen, zich zoowel kan uitbreiden in laterale richting in de substantia reticularis en in den processus posterolateralis, als in mediale richting, naar het centraalkanaal toe.

De algemeen verbreide en door Obersteiner nog in de nieuwste editie van zijn handboek verkondigde meening dat de nucleus XI zich frontaalwaarts in den nucleus ambiguus voortzet, kan ik niet deelen; in de eerste plaats is de directe overgang van den nucleus accessorii en den nucleus motorius dorsalis vagi door mij in Cameliden en veel duidelijker nog in de giraffe aangetoond en tevens is door mij in deze dieren en vooral in het laatstgenoemde het gelijktijdig aanwezig zijn van ambiguus en nucleus XI geconstateerd geworden. Op dezelfde gronden acht ik de nomenclatuur in den atlas van Winkler en Potter (Anatomical guide to experimental researches on the Cat's brain, plate 35), waarin de oorsprongskern van den nervus accessorius spinalis nucleus ambiguus inferior geheeten wordt, niet gelukkig gekozen. Wat aangaat de verbinding van nucleus XI met nucleus motorius dorsalis X, in het spinale gedeelte van de oblongata, wil ik tevens nog mededeelen, dat de waarneming van Kappers, die deze vereeniging in schaapsembryonen heeft gezien, door mij in een kalfsfoetus ($4^1/_2$ maand) is bevestigd en ook dat door mij in de oblongata ter plaatse, van een pasgeboren schaap en in die van een pasgeboren varken ontwijfelbare aandnidingen van deze vereeniging zijn weergevonden (fig. 21).

Wat de uitbreiding van de accessoriuskern betreft, zooals bekend is verschilt deze, in spinale richting, naar diersoort, in hooge mate, de cerebale pool wordt echter ook zeer verschillend opgegeven.

v. Gehuchten meende de frontale pool van deze kern reeds in het eerste cervicale segment te moeten bepalen, Darkewitsch daarentegen tot aan het distaal derde gedeelte van de oliva inferior, dus nog ruimschoots in het hypoglossusgebied, v. Bunzl-Federn tot aan het optreden van nucleus XII, Grabower en Ziehen tot in het gebied van de pyramidenkruising. (Ziehen, Nervensystem),

In de giraffe is deze pool aan te geven onmiddellijk achter het

Fig. 21. Kalfsfoetus cc. $4^1/_2$ maand.

spinale einde van de tongkern en de oliva inferior. In ieder geval mag als vaststaande worden beschouwd, na hetgeen door mij in Cameliden is gevonden en zoo duidelijk en herhaaldelijk in de giraffe is bevestigd geworden, dat de accessoriuskern ook een bulbair gedeelte heeft en het door Cajal en Kosaka gewraakte onderscheid tusschen een nervus accessorius spinalis en bulbaris juist is.

Het optreden van den nucleus XI is, als van den ambiguus zeer ongelijk, in continueele seriën van het 1e cervicale segment en van het craniaal hiervan liggend gebied, dus ter plaatse waar de kern, door hare ligging, tusschen voor- en achterhoorn het scherpst omschreven en daardoor het gemakkelijkst te volgen is, ziet men dit zeer duidelijk en kan men vaak, in de nabijheid van plaatsen waar de kern zeer krachtig ontwikkeld is, constateeren, dat zij belangrijk is afgenomen, vaak zelfs geheel ontbreekt. Dees heeft de zg. rozenkransvormige ontwikkeling van den nucleus accessorii in lengtecoupes aangetoond.

Ook wat het wezen van de XI kern aangaat worden verschillende meeningen gehuldigd. Edinger beschrijft de motorische bulbaire kernen als voortzettingen van het voorhoorngrauw, die in hunne continuiteit zijn gestoord en verklaart de dorsomediale ligging, ten opzichte van het ventrikelsysteem, van de meesten hunner doordat, door het geleidelijk

opwaarts stijgen van het centraalkanaal, de hieronder gelegen motorische gebieden deze stijging medemaken, waardoor tegelijk de sensibele gebieden lateraalwaarts worden gedrukt. Deze opvatting is voor de tongkern niet aan te vechten. Wat echter het glossopharyngeo-vago-accessorius systeem aangaat, hieromtrent is KAPPERS tot conclusien gekomen welke hiermede in lijnrechte tegenspraak zijn. Op grond van zijn phylogenetische en embryologische studien toch kwam hij tot de overtuiging dat de nucleus accessorii en de ambiguus niets met het spinale systeem te maken hebben maar beide directe voortzettingen zijn van de dorsale motorische vaguskern; de accessoriuskern vertoont hierbij dan de merkwaardigheid dat zij, van uit haar cerebralen oorsprong in het halsmerg, soms zelfs door nagenoeg zijn geheele lengte heen, ingroeit. Mijne bevestiging van deze verhouding van de XI kern en de dorsale motorische vaguskern in een kalfsfoetus, in ovis aries neonatus en sus scrofa domenticus neonatus, van hetgeen KAPPERS in schaapsembryonen heeft gevonden, maar bovenal het feit dat het verband tusschen beide kernen in Cameliden en zoo duidelijk en herhaaldelijk in de giraffe blijft bestaan, versterken, naar mijne meening, de opvatting van KAPPERS in niet geringe mate. Op dit gebied doen zich echter andere moeielijkheden voor.

BOLK heeft beschreven dat met den nervus accessorius ook voorhoornwortels uittreden, dat hier dus, als tot op heden in geen andere plaats in het dierlijk lichaam is aangetoond geworden, viscero-motorische en somato-motorische vezelen samengaan. Door mij is thans waargenomen dat in het eerste cervicale segment van de giraffe zich cellen uit den voorhoorn voegen bij de accessoriuskern. De vraag is nu of dit echte voorhoorncellen of accessoriuscellen zijn. Alléén van af het eerste cervicale segment vinden wij, frontaalwaarts, de XI kern op de scherp omschreven plaats, n.l. in hoofdzaak althans, in den hoek tusschen voor- en achterhoorn; vervolgen wij deze kern spinaalwaarts dan zien wij het verband met motorische cellen aan den dorsolateralen rand van den voorhoorn, om later te moeten constateeren dat de XI kern geheel uit den aangegeven hoek verdwenen is, hoewel in die en zelfs nog in veel caudaler gelegen gebieden de nervus accessorius kan uittreden en in dat geval zijn kern nog aanwezig moet zijn, met andere woorden kan deze kern dan te midden van echte voorhoorncellen zijn weggezakt en kan het derivaat van de dorsale motorische vaguskern ten slotte te midden van de motorische elementen van het halsgrauw verdwijnen. De mogelijkheid bestaat dus dat de door BOLK beschreven bundels toch accessoriusvezelen bevatten. Ik wil hier echter oogenblikkelijk aan toevoegen dat ik de mogelijkheid van een gelijktijdig uittreden

van XI en voorhoornvezelen gaarne erken, in de eerste plaats omdat reeds a priori het samengaan van visceromotorische en somatomotorische vezelen niet ongerijmd geacht kan worden, aangezien allerwege motorische, sensible en autonome vezelen samengaan en in de tweede plaats om het feit dat in Cameliden XI vezelen met cervicale zenuwen uit *moeten* treden. Deze dieren hebben n.l. een musculus trapezius, een nucleus accessorii spinalis en géén nervus accessorius spinalis. (Deze waarneming van Lesbre is door Prof. Wingate Fodd te Cleveland bevestigd; schriftelijke mededeeling van Prof. Fodd aan Dr. C. U. Ariëns Kappers).

Een moeielijker kwestie levert in dit opzicht de dorsale motorische vaguskern zelf. Bij lagere vertebraten treden uit het spinale gedeelte van de kern tal van cellen uit het verband in een ventraler gelegen niveau; in den alligator zit zelfs een gedeelte van de dorsale motorische vaguskern aan het voorhoorngrauw vast en bij vogels aan de tongkern die hier de directe voortzetting vormt van dit grauw (Kappers). Bij zoogdieren is in het hypoglossusgebied het optreden van vagus en hypoglossuscellen tusschen beide kernen een algemeen verschijnsel, dat ongetwijfeld in de giraffe zich wel zoo krachtig mogelijk voordoet. Spinaal van den nucleus XII evenwel viel, in de giraffeserie, in tal van coupes op, dat deze ventrale cellen één geheel uitmaakten met een reeks voorhoorncellen van klein type, menigmaal was zelfs een boogvormige reeks cellen waar te nemen die diep in den voorhoorn begon om dorsaal van het centraalkanaal te eindigen; hetzelfde viel dikwerf waar te nemen in het eerste cervicale segment dus spinaal van de dorsale motorische vaguskern. Mijne belangstelling in deze aangelegenheid steeg toen ik hetzelfde verschijnsel, doch in veel sterker mate, waarnam in mijn serie van den runderfoetus, waar deze ventraal, tot diep in den motorischen hoorn reikende cellen van genoemde vaguskern van veel grooter type zijn. Dit verschijnsel was in deze serie o.a. in dezelfde coupes waar te nemen waarin ook het verband bestond tusschen deze vaguskern en den nucleus XI (fig. 21). Ook in dit opzicht bestaan dus in de giraffe, als bij de tongkern, zeer primitieve verhoudingen die ik niet verklaren kan te meer omdat betreffende de uittreding van den nervus vagus in dit dier mij niets bekend is.

RESUMÉ.

1. De nervus accessorius spinalis verloopt in de giraffe in het 1ste en 2e cervicale segment als bij andere zoogdieren, Cameliden uitgezonderd.

2. Spinaal van nucleus XII treedt de dorsale motorische vaguskern van de giraffe op vijf achtereenvolgende plaatsen in direct verband met nucleus XI.

3. In het meest spinale gedeelte treedt de dorsale motorische vaguskern van de giraffe niet constant op; vóór de frontale pool ervan bevindt zich van deze kern nog een klein, geheel vrij liggend gedeelte.

4. Frontaal van de vereenigingen van nucl. mot. X dorsalis en nucleus XI komt in de giraffe een commissurale motorische vaguskern voor welke niet continu is.

5. In het eerste cervicale segment is herhaaldelijk waar te nemen dat mediale en centrale voorhoorncellen van klein type in een boog opwaarts stijgen tot boven het centraal kanaal op de juiste plaats waar frontaal hiervan nucleus mot. X dorsalis op zal treden; in het meest spinale gedeelte van de vaguskern treden tal van vaguscellen uit het verband in een ventraler niveau en in een groot gedeelte van het hypoglossusgebied is dit zeer veelvuldig het geval, in een mate, waardoor vagus- en tongkern geheel aan elkaar verbonden zijn.

6. De ambiguus is in een groot gedeelte van het in het gesloten gedeelte der oblongata gelegen deel van de kern sterk ontwikkeld en doet zich alhier veelal voor in vormen die wij bij andere dieren niet aantreffen; de frontale aanzwelling van den ambiguus is zeer sterk ontwikkeld en reikt tot in het facialisgebied, iets craniaal van de frontale pool van nucleus X dorsalis.

7. In de giraffe wordt het gelijktijdig aanwezig zijn van nucl. mot. dorsalis vagi, nucleus accessorii en nucleus ambiguus herhaaldelijk aangetroffen.

8. In het spinale einde van de oblongata is de hoofdgroep van den nucleus accessorii in de giraffe gelegen op de grens van voor- en achterhoorn; herhaaldelijk straalt deze kern evenwel uit zoowel in mediale als in laterale richting. In het laatste geval doet de kern zich meermalen voor bestaande uit 2 groepen, waarvan de mediale op de gewone plaats, tusschen voor- en achterhoorn, de laterale in de substantia reticularis gelegen is. Spinaal hiervan zien wij het directe verband van de kern met aan den latero-dorsalen rand van den voorhoorn gelegen cellen en meer spinaal komt de kern op de grens van voor- en achterhoorn niet meer voor; achter het eerste cervicale segment verplaatst zij zich dus in latero-ventrale richting.

9. De tongkern is in de giraffe, in verhouding met de vaguskern kort maar ongemeen sterk ontwikkeld; frontaal van de commissurale motorische vaguskern komt een commissurale tongkern

voor welke evenmin als eerstgenoemde continu verloopt en nabij den calamus eindigt. In hetzelfde gebied heeft de tongkern een onregelmatige vierhoekige gedaante, meer frontaal splitst zij zich in een dorsaal en een ventraal gedeelte.

10. De oliva inferior is sterk ontwikkeld; ook komt een kleine verbindingsolijf voor; de nucleus reticularis inferior is gering ontwikkeld.

Utrecht, September 1915.

Natuurkunde. De Heer KAMERLINGH ONNES biedt aan Mededeeling N°. 148*a* uit het Natuurkundig Laboratorium te Leiden: G. HOLST. „*Over het meten van zeer lage temperaturen*". XXVI. *De dampspanningen van zuurstof en stikstof op grond van de spanningsmetingen van* v. SIEMENS *en de temperatuurbepalingen van* KAMERLINGH ONNES *c.s.*

(Mede aangeboden door den Heer J. P. KUENEN).

§ 1. *Inleiding.* Deze mededeeling heeft voornamelijk ten doel eene verbetering van de berekening van de uitkomsten neergelegd in het artikel van H. VON SIEMENS in de Annalen der Physik, deel 42, blz. 871, 1913. SIEMENS heeft van een reeks stoffen de dampspanning als funktie van de temperatuur bepaald, waarbij hij een platina weerstandsthermometer gebruikte. Deze was met behulp van de lineaire herleidingsformule van NERNST aan Pt_1, den Leidschen standaard platina thermometer aangesloten. Om op gemakkelijke wijze de temperatuur te kunnen berekenen, maakte SIEMENS een interpolatie-tabel, waarin de weerstand gedeeld door den weerstand bij 0°C. voor volle graden voor de temperaturen beneden 80°K. van twee tot twee graden en voor die tusschen 80°K. en 290°K. van vijf tot vijf graden wordt opgegeven. Hiervoor gebruikte hij de gegevens van de calibratie van 1905—1906. Nu is later gebleken, dat deze calibratie niet zoogoed bij de volgende aansluit, als de laatsten onderling en dat met name in het zuurstofgebied vrij groote afwijkingen voorkomen, die dus ook in de resultaten van SIEMENS een rol moeten spelen. Wij zullen dus eerst deze afwijkingen nader onderzoeken.

§ 2. *De ijking van* Pt_1.

De eerste vergelijking van dezen weerstandsthermometer met den waterstofthermometer werd in 1905—1906 door KAMERLINGH ONNES, BRAAK en CLAY verricht. De resultaten zijn in de tabel op pag. 44 Comm. 95*c* samengevat. Hierna is Pt_1 gebroken en opnieuw gewikkeld geworden. De zoo gerepareerde thermometer werd Pt'_1 genoemd.

Deze werd in 1907 opnieuw met den waterstofthermometer vergeleken. Op pag. 5 Comm. 101*a* is de weerstand bij een negental temperaturen opgegeven. Er bleken toen kleine verschillen te bestaan, tot ongeveer 0,04 graden. Eind 1907 en begin 1908 werd weder een ijking in zes punten verricht. Deze is medegedeeld in Comm. 107*a* blz. 6.

In 1913 werd door KAMERLINGH ONNES en HOLST een nieuwe reeks metingen uitgevoerd. Tabel 1 Comm. 141*a* blz. 7 bevat de resultaten ervan. [1])

Met behulp van de uitkomsten van de drie laatste ijkingen heb ik

TABEL 1.

Weerstand van den platina-thermometer Pt_1 van KAMERLINGH ONNES c.s.

T abs. schaal	$\frac{W}{W_0}$	diff.	T abs. schaal	$\frac{W}{W_0}$	diff.
56° K.	0.10815		74° K.	0.18252	
		374			427
57	11189		75	18679	
		394			427
58	11583		76	19106	
		401			428
59	11984		77	19534	
		406			428
60	12390		78	19962	
		409			428
61	12799		79	20390	
		411			429
62	13210		80	20819	
		412			429
63	13622		81	21248	
		414			430
64	14036		82	21678	
		416			431
65	14452		83	22109	
		417			431
66	14869		84	22540	
		418			430
67	15287		85	22970	
		420			431
68	15707		86	23401	
		421			430
69	16128		87	23831	
		423			431
70	16551		88	24262	
		424			430
71	16975		89	24692	
		425			431
72	17400		90	25123	
		426			430
73	17826		91	25553	
		426			

[1]) Een interpolatie formule deze waarnemingen voerstellende tusschen 15° K. en 230°K. werd door ZERNIKE berekend. (Versl. Kon. Ak v. Wet. XXIII, p. 742, 1914.)

TABEL 1 (vervolg).

Weerstand van den platinathermometer Pt'_1 van KAMERLINGH ONNES c.s.

T abs. schaal	$\frac{W}{W_0}$	diff.	T abs. schaal	$\frac{W}{W_0}$	diff.
90° K.	0.25123		185° K.	0.64776	
		429.8			405.6
95	27272		190	66804	
		428.8			404.4
100	29416		195	68826	
		427.2			403.4
105	31552		200	70843	
		425.6			402.8
110	33680		205	72857	
		423.8			402.2
115	35799		210	74868	
		422.2			401.8
120	37910		215	76877	
		420.8			401.4
125	40014		220	78884	
		419.4			401.0
130	42111		225	80889	
		418.0			400.6
135	44201		230	82892	
		416.6			400.0
140	46284		235	84892	
		415.2			399.2
145	48360		240	86888	
		413.8			398.4
150	50429		245	88880	
		412.6			397.8
155	52492		250	90869	
		411.6			397.0
160	54550		255	92854	
		411.0			396.2
165	56605		260	94835	
		410.4			395.4
170	58656		265	96812	
		409.2			394.4
175	60702		270	98784	
		408.0			393.4
180	62742		273.09	1.——	
		406.8			

nu een nieuwe interpolatietabel berekend, waarin het weerstandsquotient voor volle graden van 56° K. tot 91° K. van graad tot graad en van 90° K. tot 270° K. van vijf tot vijf graden wordt opgegeven. Deze tabel zal de door SIEMENS medegedeelde met succes kunnen vervangen en tevens voor temperaturen beneden 80° K. een aanvulling vormen van de uitvoerige door HENNING [1]) berekende tabel. De bedoelde aanvulling kan van waarde zijn, al dient er op gelet, dat juist beneden 80° K. de platinathermometer tot bijzondere moeilijkheden aanleiding geeft [2]).

De temperaturen in tabel I (p. 604) zijn de met den waterstof-thermo-

[1]) F. HENNING Ann. d Phys (40), 635, 1913.

[2]) Zie Comm. Leiden n°. 141*a* § 6.

meter bepaalde herleid op de absolute schaal, waarbij de door KAMERLINGH ONNES en BRAAK [1]) bepaalde correcties werden gebruik gemaakt.

Om een oordeel te kunnen vormen over de bruikbaarheid van deze tabel, heb ik voor alle vier de calibraties bij $\frac{W}{W_0}$ de temperatuur volgens de tabel berekend, benevens het verschil met de waargenomen temperatuur.

TABEL II.

Vergelijking van verschillende calibraties van Pt'_1.

$\frac{W}{W_0}$	T_{tabel}	$T_{\text{waarg. en gecorr. op abs. sch.}}$	$T_{\text{waarg.}} - T_{\text{berek.}}$
	Calibratie 1905–1906. Comm. 95*c* p. 44.		
1.	273.09° K.	273.09° K.	0.
0.88180	243.24	243.29	+ 0.05
76615	214.35	214.34	— 0.01
64749	184.93	184.96	+ 0.03
58345	169.24	169.28	+ 0.04
43450	133.20	133.25	+ 0.05
35486	114.26	114.30	+ 0.04
25280	90.36^5	90.36	— 0.00^5
20013	78.12	77.97	— 0.15
15969	68.61	68.47	— 0.14
12539	60.36	60.34	— 0.02
10709	55.72	55.76	+ 0.04
	Calibratie 1907. Comm. 101*a* p. 105.		
0.58426	169.44	169.44	0.00
51825	153.38^5	153.38	— 0.00^5
33265	109.02^5	109.02	— 0.00^5
25467	90.80	90.80	0.00
11028	56.57	56.56	— 0.01

[1]) Comm. Leiden 101*b*.

TABEL II (vervolg).

Vergelijking van verschillende calibraties van Pt_1.

$\frac{W}{W_0}$	T tabel	T waarg. en gecorr. op abs. sch.	T waarg. - berek.
	Calibratie 1907—1908. Comm. 107*a* p. 6.		
0.25369	90.57	90.55	— 0.02
23647	86.57	86.55	— 0.02
22395	83.66	83.65	— 0.01
10945	56.35	56.33	— 0.02
25294	90.40	90.41	+ 0.01
25044	89.82	89.85	+ 0.03
	Calibratie 1913. Comm. 141*a* p. 7.		
0.90523	249.13° K.	249.13° K.	0.00
82893	230.00	230.00	0.00
75511	211.60	211.60	0.00
68233	193.53	193.53	0.00
58820	170.40	170.39	— 0.01
54359	159.53[5]	159.53	— 0.00[5]
47389	142.66	142.66	0.00
25234	90.26	90.27	+ 0.01
23554	86.36	86.36	0.00
19925	77.91	77.91	0.00
15866	68.38	68.38	0.00
12622	60.57	60.57	0.00
11162	56.93	56.93	0.00

Zooals men ziet wijkt de eerste ijking tamelijk veel af. De anderen daarentegen zijn zeer goed met elkaar in overeenstemming. Slechts in één punt komt een afwijking van 0.03 graden voor, dus niet grooter dan verwacht kon worden, daar de nauwkeurigheid van den waterstofthermometer niet veel grooter dan 0.02 graden is.

§ 3. *Vergelijking van* Pt_1, *met* P_{32} *van* Henning [1]).

Vergelijken we nu de in onze tabel vastgelegde schaal met de

[1]) F. Henning. Ann. d. Phys. (40), 635, 1913.

door HENNING voor zijn platinathermometer P_{32} bepaalde. De waarden van HENNING zijn eerst volgens KAMERLINGH ONNES en BRAAK [1]) op de absolute schaal herleid.

TABEL III.

Vergelijking van den platinathermometer van KAMERLINGH ONNES c.s. (Pt'_1) met dien van HENNING Pt_{32}.

T	$\left(\frac{W}{W_0}\right)_{Pt'_1}$	$\left(\frac{W}{W_0}\right)_{P_{32}}$	Δ
80° K.	0.20819	0.20241	0.00578
100	29416	28881	535
120	37910	37432	478
140	46284	45874	410
160	54550	54200	350
180	62742	62448	294
200	70843	70624	219
220	78884	78737	147
240	86888	86787	101
260	94835	94786	049
273.09	1.—	1.—	0.—

Probeeren we eerst met behulp van de lineaire formule van NERNST de beide thermometers op elkaar om te rekenen. Wij kunnen hierbij gebruik maken van de omstandigheid dat met beide thermometers het kookpunt van zuurstof gemeten is. Hierbij werd voor Pt'_1 gevonden $\frac{W}{W_0} = 0.25176$, voor P_{32} $\frac{W}{W_0} = 0.24631$ [2]), waaruit volgt $\alpha = 0.007284$.

$$\Delta\left(\frac{W}{W_0}\right) = \alpha\left(1 - \left(\frac{W}{W_0}\right)_{Pt'_1}\right)$$

Indien we ons dus met een nauwkeurigheid van $\pm \frac{1}{20}$" graad tevreden stellen, mogen we van deze lineaire betrekking gebruik maken. [3]) Veel beter overeenstemming verkrijgen we echter indien we met HENNING [4]) een kwadratische betrekking invoeren. Dan blijven echter

[1]) Comm. Leiden 101*b*.

[2]) F. HENNING. Ann. d. Phys. (43), 282, 1914.

[3]) H. SCHIMANK. (Ann. d. Phys. (45), 706, 1914) geeft aan dat voor $\alpha = 0{,}03$ een verschil van 0,1—0 2 graden te verwachten is, in overeenstemming met het hier gevonden verschil van $\pm \frac{1}{20}$e graad voor $\alpha = 0{,}0073$.

[4]) F. HENNING. Ann. d. Phys. (40), 635, 1913.

TABEL IV.

Vergelijking van de lineaire en de kwadratische afwijkingsformules.

T	$\Delta W_{obs.}$	$\Delta W_{calc.}$ NERNST	$\Delta T_{Pt'_1}-Pt_{32}$	$\Delta W_{calc.}$ kwadr. form.	$\Delta T_{Pt'_1}-Pt_{32}$
80° K.	0.00578	0.00576	— 0.00^5	0.00578	0.00
100	535	514	— 0.05	525	— 0.02
120	478	452	— 0.06	470	— 0.02
140	410	391	— 0.04^5	408	— 0.00
160	350	331	— 0.04^5	355	+ 0.01
180	294	271	— 0.06	296	0.00
200	219	212	— 0.02	235	+ 0.04
220	147	154	+ 0.02	173	+ 0.06
240	101	096	— 0.01	108	+ 0.02
260	049	038	— 0.03	044	— 0.01
273.09	0	0	0	0	0

in het gebied 200° K.—240° K. nog belangrijke afwijkingen bestaan, en wel in dien zin, dat de Leidsche temperatuurschaal iets hooger komt te liggen dan die der P. T. R.

Een goede aansluiting bij de lagere temperaturen wordt verkregen met de volgende formule:

$$\Delta\left(\frac{W}{W_0}\right) = 0.00850\left(1 - \frac{W}{W_0}\right) - 0.00\ 515\left(1 - \frac{W}{W_0}\right)^2.$$

De maximale afwijking bedraagt 0.06 graden bij 220° K. Nu wil het mij toeschijnen dat bovenstaande formule niet ver van de waarheid is en wel om de volgende redenen. Beschouwen we fig. 2 blz. 653 bij HENNING, dan zien we dat hier, zonder dat de aansluiting aan de waarnemingen veel minder goed wordt, de kromme $T-T_C$ als funktie der temperatuur in het genoemde temperatuursgebied een verschuiving naar boven toelaat, d.w.z. de afwijking van de formule van CALLENDAR begint reeds bij iets hooger temperatuur.

Verder ligt in het beschouwde temperatuursgebied het vriespunt van kwik. HENNING[1]) heeft hiervan een zeer nauwkeurige bepaling gedaan, waaruit afgeleid kan worden dat $\frac{W}{W_0} = 0.84465$ was. Volgens

[1]) F. HENNING. Ann. d. Phys. (43), 282, 1914.

de kwadratische formule zou dan voor $Pt_1' \frac{W}{W_0} = 0.84593$ zijn geweest, overeenkomende met — 38°.84, C. terwijl de temperatuurschaal van de P. T. R. —38°.89 K. geeft. Ontleenen wij nu aan het stukje van HENNING de getallen van andere waarnemers:

STEWART	— 38.85
CHAPPUIS	— 38.80 ± 0.02
CHREE	— 38.86

dan zien wij, dat het door HENNING bepaalde vriespunt, omgerekend op de Leidsche temperatuurschaal juist met het gemiddelde van de andere waarnemingen samenvalt. Hoewel hierop natuurlijk geen definitief oordeel over het verschil der beide temperatuurschalen kan worden gebaseerd, toch hebben we een vingerwijzing omtrent de oorzaak van de afwijking, n.l. het toekennen van een te groote waarde aan de formule van CALLENDAR bij temperaturen beneden —20° C.

Iedere nieuwe direkte bepaling van het kwik vriespunt kan ons bovendien tot een beslissing ten gunste van de eene of de andere temperatuurschaal brengen.

Zien wij nu af van de zoo juist besproken afwijking, dan is de overeenstemming een zeer goede, daar geen grootere verschillen dan van 0.02 graden voorkomen. Het blijft echter te betreuren dat van Pt'_1 de constanten van de formule van CALLENDAR niet bepaald zijn, voor tot het gebruik van den thermometer bij lage temperaturen werd overgegaan, waardoor een directere vergelijking zou zijn mogelijk gemaakt. Deze thans nog te bepalen werd met het oog op de beteekenis van Pt'_1 voor de thermometrie der lage temperatuur onraadzaam geacht.[1])

§ 4. *De dampspanningen van zuurstof.*

KAMERLINGH ONNES en BRAAK hebben bij een viertal temperaturen de dampspanning van zuurstof bepaald. Daar de weerstand van Pt'_1 te gelijker tijd bepaald werd kan men deze dampspanningen op de in de boven gegeven tabel vast gelegde temperatuurschaal omrekenen.

Wij vinden dan, dat de temperatuur, die bij een bepaalde dampspanning hoort, zich voor laat stellen door de volgende formule (in overeenstemming met den bekenden vorm der dampspanningsformule van AUGUST-RANKINE-VAN DER WAALS):

$$T = \frac{369.83}{6.98460 - log\ p}$$

HENNING geeft eveneens bij eenige temperaturen in de nabijheid van het kookpunt de dampspanning. Berekenen wij nu volgens de

[1]) Zie Comm. Leiden N°. 141*a*

TABEL V.

Dampspanningen van zuurstof volgens KAMERLINGH ONNES en BRAAK.

$\frac{W}{W_0}$	p mm.	T_{tabel}	$T_{\text{K. O. en B.}}$	T_{formule}
0.25424	807.18	90.70° K.	90.68° K.	90.70° K.
25176	760.16	90.12	90.10	90.12
23647	516.19	86.57	86.55	86.57
22395	366.24	83.66	83.65	83.66

bovenstaande formule de temperaturen, die bij deze dampspanningen behooren, dan krijgen we nergens grooter afwijkingen dan 0,02 graden zoodat de bij een bepaalde dampspanning behoorende temperatuur wel zeker zal zijn op 0,02 graden.

TABEL VI.

Dampspanningen van zuurstof volgens HENNING.

$T_{\text{HENNING herleid op abs. schaal}}$	p	T_{formule}	ΔT
88.305° K.	626.7	88.31[5]° K.	— 0.01
88.805	659.8	88.79	+ 0.01[5]
90.115	758.0	90.09[5]	+ 0.02
90.114	758.7	90.10[5]	+ 0.01
90.171	764.0	90.17	0.00

Met behulp van de zoo even genoemde formule kunnen wij nu de dampspanningsmetingen van SIEMENS nieuw berekenen. SIEMENS geeft n.l. den weerstand van zijn thermometer bij een zuurstof druk van 766,8 mm., waarbij volgens de formule $T = 90{,}21°$ K. is. Volgens de tabel is hier voor Pt'_1 de weerstandsverhouding 0,25211, voor den thermometer van SIEMENS 0,25923 en dus α in de lineaire formule van NERNST gelijk 0.00961. Hiermee laat zich nu deze thermometer aan Pt'_1 aansluiten en de temperatuur berekenen.

Uit de grootte van α in verband met hetgeen boven bij de vergelijking van Pt'_1 en P_{32} is gezegd, volgt dat wij op geen grooter

TABEL VII.

Dampspanningen van zuurstof.
Spanning SIEMENS, temperatuur KAMERLINGH ONNES c.s., berekening HOLST.

W	$\frac{W}{W_0}$	$\left(\frac{W}{W_0}\right)_{Pt_1'}$	$T_{\text{abs. schaal}}$	$p_{\text{mm.}}$
32.597	0.25924	0.25212	90.21° K.	766.8
30.083	0.23924	23193	85.52	457.6
27.341	0.21743	20991	80.40	239.5
25.068	0.19936	19167	76.14	129.5
23.262	0.18500	17717	72.74	75.7
20.400	0.16224	15419	67.31	28.07
18.244	0.14509	13687	63.16	11.52
16.648	0.13240	12406	60.04	5.49
16.253	0.12926	12089	59.26	4.40
15.327	0.12189	11345	57.40	2.68

nauwkeurigheid dan ongeveer 0,05 graden mogen rekenen. De correcties voor den thermometer van STOCK worden nu ook anders en wel:

TABEL VIII.

Correcties voor den thermometer van STOCK volgens Tabel VII.

$t_{\text{afgelezen}}$	$t_{\text{gecorr.}}$	$t_{\text{afgelezen}}$	$t_{\text{gecorr.}}$
— 183	— 183.96° C.	— 192	— 192.44° C.
— 184	— 184.90	— 193	— 193.41
— 185	— 185.83	— 194	— 194.44
— 186	— 186.79	— 195	— 195.42
— 187	— 187.76	— 196	— 196.39
— 188	— 188.68	— 197	— 197.33
— 189	— 189.62	— 198	— 198.34
— 190	— 190.54	— 199	— 199.37
— 191	— 191.50	— 200	— 200.40

§ 5. *De dampspanningen van stikstof.*

Nadat bij zuurstof de afwijking van de door SIEMENS gebruikte temperatuurschaal en de onze is berekend, kunnen we voor stikstof de temperaturen van SIEMENS direkt corrigeeren. Wij verkrijgen dan:

TABEL IX.

Dampspanningen van stikstof.
Spanning SIEMENS, temperatuur K. ONNES c.s., berekening HOLST.

T abs. sch.	p m.m.
80.48° K.	1086.0
79.82	1009.4
75.86	631.3
72.85	428.6
70.97	329.4
67.89	206.9
66.93	117.6
63.25	93.5
63.25	93.5
62.87	86.1
62.02	71.9
60.83	55.3
60.01	45.8
58.76	34.1
57.73	26.4
57.00	21.8

Natuurkunde. — De Heer KAMERLINGH ONNES biedt aan Supplement N°. 39*a* bij de Mededeelingen uit het Natuurkundig Laboratorium te Leiden: W. H. KEESOM: *„De tweede viriaalcoëfficient voor harde bolvormige moleculen, wier onderlinge aantrekking aequivalent is aan die van in hun middelpunt geplaatste quadrupolen.*

(Mede aangeboden door den Heer LORENTZ.)

§ 1. Deze mededeeling vormt eene voortzetting van het in Suppl. N°. 24 (April '12) begonnen onderzoek, waarvan het doel is voor verschillende onderstellingen omtrent bouw en krachtwerking der moleculen de eerste termen in de ontwikkeling van de toestandsvergelijking naar opklimmende machten van v^{-1} als functies van de temperatuur af te leiden, ten einde daarna het voorhanden waarnemingsmateriaal hiermede te vergelijken. Het is duidelijk dat het daarbij aangewezen is stap voor stap van de eenvoudigste tot meer gecompliceerde onderstellingen op te klimmen.

In Suppl. N°. 24*b* § 6 werd de tweede viriaalcoëfficient, d. i. B in de toestandsvergelijking:

$$pv = A\left(1 + \frac{B}{v} + \frac{C}{v^2} + \ldots\right) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

afgeleid voor harde concentrisch gebouwde bollen, die in hun middelpunt een bipool dragen, of wier onderlinge attractie met die van aldus geplaatste bipolen overeenkomt. In eene volgende mededeeling zal o.a. aangetoond worden, dat de daarbij in acht gehouden beperking tot concentrisch gebouwde moleculen, voor zoover de afleiding van B betreft, kan opgeheven worden.

In Suppl. N°. 25 werd daarna o.a. aangetoond, dat de temperatuurafhankelijkheid van den tweeden viriaalcoëfficient van waterstof van $-100°$ tot $+100°$ C. overeenkomt met die, welke voor zoodanige bipool-moleculen werd afgeleid.

Intusschen is in het bijzonder uit de onderzoekingen van DEBIJE[1]) betreffende dielectrische constante en brekingsindex duidelijk geworden, dat de moleculen der tweeatomige elementaire gassen geen bipoolmoment bezitten. De eerstvolgende stap in de theoretische ontwikkeling der toestandsvergelijking schijnt nu deze te zijn, dat van de ontwikkeling van het attractiepotentiaal buiten het bolvormige molecuul in bolfuncties de volgende term, d. i. die van den graad -3, als alleen

[1]) P. DEBIJE, Physik. ZS. 13 (1912), p 97. W. C. MANDERLOOT, Diss. Utrecht 1914, p. 56. N. BOHR, Phil. Mag. (6) 26 (1913), p. 866.

aanwezig beschouwd wordt. De aan deze ruimte-bolfunctie beantwoordende oppervlakte-bolfunctie van de tweede orde reduceert zich voor twee-atomige moleculen, die we in deze mededeeling als in Suppl. N°. 24*b* wat hun krachtveld betreft als omwentelingslichamen zullen behandelen, tot de zonale bolfunctie van de tweede orde. We komen dus zoo tot het vraagstuk, den tweeden viriaal-coefficient af te leiden voor een stelsel van harde bollen, wier attractie aequivalent is aan die van een quadrupool, waarvan de twee assen samenvallen, en die verkregen wordt door twee bipolen met de gelijknamige polen naar elkander toegericht in elkaars verlengde te plaatsen en hun onderlingen afstand met behoud van een eindig quadrupool-moment [1]) tot nul te laten naderen.

We stellen ons in deze mededeeling geheel op het standpunt der klassieke mechanica. De theorie der quanta komt, als men wil, slechts in zooverre te pas dat wij de behandeling van een molecuul, waarvan een der hoofdtraagheidsmomenten zoo klein is dat volgens die theorie de rotaties om de correspondeerende hoofdtraagheidsas door de warmtebeweging slechts in onmerkbare mate beinvloed worden, vervangen door de behandeling van eene omwentelingsfiguur volgens de beginselen der klassieke mechanica. Van een invloed der theorie der quanta op de rotaties om de beide andere hoofdtraagheidsassen evenals van een eventueelen invloed op de translatiebeweging zullen we hier afzien. Zoo misschien de draagwijdte der verkregen uitkomsten hierdoor beperkt wordt, zij zijn dan toch in ieder geval toepasselijk op moleculen, waarvan de beide andere hoofdtraagheidsmomenten en eventueel het molecuulgewicht in verband met het te beschouwen temperatuurgebied groot genoeg zijn.

§ 2. We zullen ons dus hier de moleculen denken als harde concentrisch gebouwde [2]) moleculen [3]), in wier middelpunt zich een quadrupool bevindt, die verkregen wordt door twee bipolen, wier assen in elkaars verlengde liggen en onderling tegengesteld gericht zijn, elkaar te laten naderen met behoud van een eindig quadrupool-moment.

[1]) J. C. Maxwell. Electricity and Magnetism. 3th ed. Vol. I, p. 197.

[2]) Hiermede wordt aangeduid dat de dichtheid over concentrische bolvormige lagen uniform verdeeld is. De in Suppl. N°. 24 in verband met de uitdrukking „centrale krachten" gebruikte term „centraal gebouwd molecuul" wordt hier door de uitdrukking „concentrisch gebouwd molecuul" vervangen.

[3]) De volgende afleiding geldt intusschen ook als de dichtheid symmetrisch om eene ∞-tallige as verdeeld is, mits die as met de as van den quadrupool samenvalt. De uitkomst is, wat B betreft, trouwens nog algemeener en geldt ook wanneer de dichtheid willekeurig verdeeld is.

Ter berekening van den tweeden viriaalcoëfficient hebben we als in Suppl. N°. 24 *a* en *b* weder te beschouwen paren van moleculen, die binnen elkaars werkingssfeer vallen. De onderlinge positie van de twee moleculen van zoo'n paar kan op overeenkomstige wijze als in Suppl. N°. 24*b* § 6 bij de behandeling van bipool-moleculen geschiedde, worden aangewezen, n.l. door de volgende coördinaten:

1°. den afstand r tusschen de middelpunten;

2°. de hoeken θ_1 en θ_2, die de assen der quadrupolen maken met de lijn die de middelpunten vereenigt. Voor de nadere definitie dezer hoeken kiezen we in elk molekuul willekeurig eene der twee aequivalente richtingen op de as als positieve richting; verder als positieve richting op de verbindingslijn der middelpunten de richting vanaf het molecuul, welks stand door den te definieeren hoek bepaald wordt, naar het andere molecuul; θ_1, resp. θ_2 is dan de hoek, geteld van 0 tot π, tusschen de positieve richtingen;

3°. den hoek φ tusschen twee halve vlakken, waarvan elk bevat de positive richting van de as van een der quadrupolen en de verbindingslijn der middelpunten.

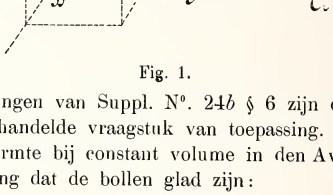


Fig. 1.

De beschouwingen van Suppl. N°. 24*b* § 6 zijn dan onmiddellijk op het hier behandelde vraagstuk van toepassing. Zij leveren voor de specifieke warmte bij constant volume in den AVOGADRO-toestand, in de onderstelling dat de bollen glad zijn:

$$\gamma_{vA} = {}^5/_2 R,$$

en voor den tweeden viriaalcoëfficient:

$$B = \tfrac{1}{2} n \left(\tfrac{4}{3} \pi \sigma^3 - P'\right) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

waarin:

$n =$ het aantal moleculen in de hoeveelheid van het gas, waarop de toestandsvergelijking betrekking heeft,

$\sigma =$ de diameter van het molecuul en

$$P' = \tfrac{1}{2} \int_{\sigma}^{\infty} \int_{0}^{\pi} \int_{0}^{\pi} \int_{0}^{2\pi} (e^{-hu_{b1}} - 1)\, r^2 \sin\theta_1 \sin\theta_2 \, dr \, d\theta_1 \, d\theta_2 \, d\varphi \quad . \quad . \quad (3)$$

Hierin is

$$k = \frac{1}{kT} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (4)$$

k de bekende constante van PLANCK zijnde, terwijl u_{b_1} de potentieele energie van het door den index 1 gekarakteriseerde paar quadrupolen voorstelt, de potentieele energie $= 0$ stellende bij $r = \infty$. Men vindt:

$$u_{b1} = \tfrac{3}{4}\frac{\mu_2^2}{r^5}\{1 - 5\cos^2\theta_1 - 5\cos^2\theta_2 - 15\cos^2\theta_1\cos^2\theta_2 + \\ + 2(4\cos\theta_1\cos\theta + \sin\theta_1\sin\theta_2\cos\varphi)^2\}, \quad . \quad . \quad . \quad (5)$$

als μ_2 het moment van den quadrupool voorstelt.

We voeren in:

$$v = \tfrac{3}{4}\frac{\mu_2^2}{\sigma^5}, \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (6)$$

dan is v de potentieele energie bij aanraking der moleculen, als de assen der quadrupolen onderling $\perp$ en $\perp$ op de verbindingslijn gericht zijn.

We noemen verder

$$\Psi = 1 - 5\cos^2\theta_1 - 5\cos^2\theta_2 - 15\cos^2\theta_1\cos^2\theta_2 + 2(4\cos\theta_1\cos\theta_2 + \\ + \sin\theta_1\sin\theta_2\cos\varphi)^2,$$

of:

$$\Psi = A + B\cos\varphi + C\cos 2\varphi, \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (7)$$

als

$$\left.\begin{aligned} A &= 2(1 - 3\cos^2\theta_1)(1 - 3\cos^2\theta_2) \\ B &= 16\sin\theta_1\cos\theta_1\sin\theta_2\cos\theta_2 \\ C &= \sin^2\theta_1\sin^2\theta_2, \end{aligned}\right\} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (8)$$

zoodat

$$u_{b1} = v\frac{\sigma^5}{r^5}\Psi.$$

Ontwikkelen we $e^{-hu_{b_1}} - 1$ naar opklimmende machten van hu_{b1}, en integreeren we in (3) naar r, dan volgt[1]):

$$P = \tfrac{1}{2}\sigma^3\sum_{n=1}^{n=\infty}(-1)^n\frac{1}{5n-3}\frac{1}{n!}(hv)^n\int_0^{\pi}\int_0^{\pi}\int_0^{2\pi}\Psi^n\sin\theta_1\sin\theta_2 d\theta_1 d\theta_2 d\varphi \quad . \quad (9)$$

Schrijven we ter bekorting $[\Psi^n]$ voor den in (9) voorkomenden integraal, en op overeenkomstige wijze:

$$\left.\begin{aligned} [A^pB^{2q}C^r] &= \int_0^{\pi}\int_0^{\pi}A^pB^{2q}C^r\sin\theta_1\sin\theta_2 d\theta_1 d\theta_2 \\ [\cos^r\varphi\cos^s 2\varphi] &= \int_0^{2\pi}\cos^r\varphi\cos^s 2\varphi\, d\varphi, \end{aligned}\right\} \quad . \quad . \quad . \quad (10)$$

[1]) We voeren bij deze ontwikkeling in deze § tijdelijk grootheden n, p, q, r, s in eene andere beteekenis in dan zij in het overige gedeelte van deze mededeeling en van Suppl. N°. 24 hebben.

dan is wegens $[\cos^{2l-1}\varphi]=0$, $[\cos^{2l-1}2\varphi]=0$, $[\cos^{2l-1}\varphi\cos^{m}\varphi]=0$ wanneer l en m positieve geheele getallen zijn:

$$\left.\begin{aligned}
[\Psi^n] &= 2\pi\,[A^n] + \\
&+\binom{n}{2}[A^{n-2}B^2]\,[\cos^2\varphi]+\binom{n}{2}[A^{n-2}C^2]\,[\cos^2 2\varphi]+ \\
&+\binom{n}{3}\binom{3}{1}[A^{n-3}B^2C]\,[\cos^2\varphi\cos 2\varphi]+ \\
&+\binom{n}{4}[A^{n-4}B^4]\,[\cos^4\varphi]+\binom{n}{4}\binom{4}{2}[A^{n-4}B^2C^2][\cos^2\varphi\cos^2 2\varphi]+ \\
&\qquad+\binom{n}{4}\binom{4}{4}[A^{n-4}C^4]\,[\cos^4 2\varphi]+ \\
&+\binom{n}{5}\binom{5}{1}[A^{n-5}B^4C][\cos^4\varphi\cos 2\varphi]+\binom{n}{5}\binom{5}{3}[A^{n-5}B^2C^3][\cos^2\varphi\cos^3 2\varphi] \\
&+\binom{n}{6}[A^{n-6}B^6]\,[\cos^6\varphi]+\binom{n}{6}\binom{6}{2}[A^{n-6}B^4C^2]\,[\cos^4\varphi\cos^2 2\varphi]+ \\
&\qquad+\binom{n}{6}\binom{6}{4}[A^{n-6}B^2C^4]\,[\cos^2\varphi\cos^4 2\varphi]+ \\
&\qquad+\binom{n}{6}\binom{6}{6}[A^{n-6}C^6]\,[\cos^6 2\varphi]+ \\
&+\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots
\end{aligned}\right\} \quad (11)$$

Schrijven we:

$$\left.\begin{aligned}
A &= 2A_1A_2, & A_1 &= 1-3\cos^2\theta_1 \\
B &= 16\,B_1B_2, & B_1 &= \sin\theta_1\cos\theta_1 \\
C &= C_1C_2, & C_1 &= \sin^2\theta_1
\end{aligned}\right\} \quad . \; . \; . \quad (12)$$

dan is

$$[A^p\,B^{2q}\,C^r] = 2^{p+8q}\{[A_1^p\,B_1^{2q}\,C_1^r]\}^2 \quad . \; . \; . \; . \quad (13)$$

waar de [ ] in het tweede lid nu op θ_1 alleen betrekking hebben:

$$[\ .\ .\ .\ ] = \int_0^\pi .\ .\ .\ \sin\theta_1\,d\theta_1.$$

Men vindt

$$\left.\begin{aligned}
[A_1^pB_1^{2q}C_1^r] &= 2^{p+q+r+1}\frac{(p+q+r)!}{(2p+4q+2r+1)(2p+4q+2r-1)\ldots(2q+1)} \\
&\left\{1-\binom{p}{1}\frac{2q+1}{p+q+r}+\binom{p}{2}\frac{(2q+1)(2q+3)}{(p+q+r)(p+q+r-1)}-\ldots\right\},
\end{aligned}\right\} . \quad (14)$$

uit welke formule ook de bijzondere gevallen: $[A_1^p]$, $[A_1^pB_1^{2q}]$ enz., kunnen afgeleid worden.

Van deze kan $[A_1^p]$ gemakkelijker uit de volgende betrekking berekend worden:

$$[A_1{}^p] = (-1)^p \frac{2p+1}{2p+1} + \frac{2p}{2p+1}[A_1{}^{p-1}] \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (15)$$

Verder is:

$$[\cos^{2q} q] = [\cos^{2q} 2q] = 2\pi \cdot \binom{2q}{q} \cdot \frac{1}{2^{2q}},$$

$$\left.\begin{aligned}[\cos^{2q} q \cos^{2r} 2q] &= 2\pi \cdot \frac{1}{2q+2r}\left\{\binom{2r}{r} + \binom{q}{2}\cdot\frac{1}{2^2}\binom{2r+2}{r+1} + \binom{q}{4}\cdot\frac{1}{2^4}\binom{2r+4}{r+2}\ldots\right\} \\ [\cos^{2q} q \cos^{2r-1} 2q] &= 2\pi \cdot \frac{1}{2q+2r}\left\{\binom{q}{1}\binom{2r}{r} + \binom{q}{3}\frac{1}{2^2}\binom{2r+2}{r+1}\ldots\right\}\end{aligned}\right\} \cdot (16)$$

Deze formules leveren ten slotte:

$$\left.\begin{aligned}P' = \tfrac{4}{3}\pi\sigma^3\Big\{&\frac{16}{15}(h\nu)^2 - \frac{128}{735}(h\nu)^3 + \frac{18176}{37485}(h\nu)^4 - \frac{262144}{419265}(h\nu)^5 + \\ &+ 0{,}2360\,(h\nu)^6 - 0{,}1355\,(h\nu)^7 + 0{,}1019\,(h\nu)^8 \ldots\Big\},\end{aligned}\right\} \cdot (17)$$

zoodat

$$\left.\begin{aligned}B = \tfrac{1}{2}n \cdot \tfrac{4}{3}\pi\sigma^3\{&1 - 1.0667\,(h\nu)^2 + 0.1741\,(h\nu)^3 - 0.4738\,(h\nu)^4 + \\ &+ 0.6252\,(h\nu)^5 - 0.2360\,(h\nu)^6 + 0.1355\,(h\nu)^7 - 0.1019\,(h\nu)^8 \ldots\}\end{aligned}\right\} \cdot (18)$$

§ 3. Voor de lagere temperaturen, b.v. bij het BOYLE-punt (de temperatuur waarbij $B = 0$), convergeert deze reeks zeer langzaam, en zijn de boven opgegeven termen niet voldoende.

Bij het inversiepunt van het JOULE-KELVIN-effect voor kleine dichtheden bedraagt de term in B met $(h\nu)^8$ ongeveer $^1/_{800}$ van B_∞ $(= b_{\omega\infty})$, de waarde waartoe B (bij geldig blijven der hier gevonden vergelijkingen) voor $T = \infty$ zou naderen. Voor het genoemde inversiepunt en hoogere temperaturen kunnen derhalve de opgegeven termen geacht worden voldoende te zijn, verondersteld dat niet een der nog volgende termen onverwacht groot zou zijn. Bij 0.75 $T_{inv\,(p=0)}$ bedraagt genoemde term $^1/_{80}$ van B_∞ en zou men dus in dezelfde onderstelling nog op eene nauwkeurigheid van ongeveer $1\,^0/_0$ (van B_∞) mogen rekenen.

Ik ben er niet in geslaagd voor lagere temperaturen eene meer geschikte reeksontwikkeling af te leiden.

Evenals voor de (bolvormige) moleculen, die in hun centrum een bipool dragen, ontbreekt voor de quadrupool-moleculen in de ontwikkeling van B de term met T^{-1}. Terwijl bij de bipool-moleculen echter alle oneven machten ontbreken, treden hier de hoogere oneven machten wel op, zij het dan ook, dat de coëfficient van T^{-3} nog betrekkelijk klein is [1]).

Boven $3T_{inv\,(p=0)}$ zijn met eene nauwkeurigheid van $^1/_{1000}$, boven

[1]) De vragen wanneer treedt in B de term met T^{-1}, wanneer treden ook de hoogere oneven machten niet op, zullen in eene volgende mededeeling behandeld worden.

1.2 $T_{inv(\rho=0)}$ met eene van $^1/_{100}$, de eerste twee termen in (18) voldoende. De temperatuur-afhankelijkheid van B komt dan overeen met de aanname dat in de vergelijking van VAN DER WAALS b_W onafhankelijk van T en a_W evenredig met T^{-1} is, welke laatste aanname reeds door CLAUSIUS op grond van de dampspanningen van CO_2 gemaakt werd. Ook werd eene met

$$B = B_\infty \left(1 - \frac{b_2}{T^2}\right) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (19)$$

overeenkomende betrekking door D. BERTHELOT [1]) geschikt gevonden om de samendrukbaarheid bij dichtheden in de nabijheid van de normale voor te stellen. Bij deze onderzoekingen werd de benaderde geldigheid dier betrekking tot veel lagere temperaturen dan de boven aangegevene uitgestrekt. In de volgende § zal blijken, dat inderdaad vergel. (18) tot een nog belangrijk lagere temperatuur dan de bovengenoemde met eene van den vorm (19) overeenstemt.

§ 4. Ten behoeve van eene nadere vergelijking tusschen de tweede viriaalcoëfficienten van quadrupool-moleculen en van bipool-moleculen zullen we eene voor elk gas specifieke temperatuur als reductietemperatuur invoeren. Blijkens het in § 3 voor het geldigheidsgebied van (18) gezegde is daarvoor de inversietemperatuur van het JOULE-KELVIN-effect voor kleine dichtheden geschikt. Deze wordt gevonden uit de betrekking:

$$B - T\frac{dB}{dT} = 0,$$

of

$$B + hv\frac{dB}{d(hv)} = 0.$$

Uit (18), resp. Suppl. N°. 24*b* verg. (59), volgt:
voor quadrupolen:

$$hv_{inv(\rho=0)} = 0.576,$$

voor bipolen:

$$hv_{inv(\rho=0)} = 0.969.$$

Noemen we $\frac{T}{T_{inv(\rho=0)}} = t_{(inv)}$ dan volgt verder:
voor quadrupolen:

$$\left.\begin{aligned} B = B_\infty \{1 - 0.3539\ t_{(inv)}^{-2} + 0.03327\ t_{(inv)}^{-3} - 0.05215\ t_{(inv)}^{-4} + \\ + 0.03964\ t_{(inv)}^{-5} - 0.00862\ t_{(inv)}^{-6} + 0.00285\ t_{(inv)}^{-7} - 0.00123\ t_{(inv)}^{-8} \ldots\} \end{aligned}\right\} \quad (20)$$

[1]) D. BERTHELOT. Trav. et Mém. Bur. Internat. des Poids et Mesures, t. 13 (1907).

voor bipolen:

$$B = B_\infty \{1 - 0.3130\ t_{(inv)}^{-2} - 0.01175\ t_{(inv)}^{-4} - 0.00044\ t_{(inv)}^{-6} \ldots\} \quad (21)$$

Tabel I bevat eenige uit (20) resp. (21) berekende waarden.

TABEL I.

$\frac{T}{T_{inv.}\ (\varrho = 0)}$	B/B_∞			
	quadr.	bip.	v.d. Waals	Clausius-Berthelot
0.75	0.413	0.404	0.333	0.407
1	0.660	0.675	0.5	0.667
1.5	0.847	0.859	0.667	0.852
2	0.914	0.921	0.75	0.917
3	0.961	0.965	0.833	0.963
4	0.978	0.980	0.875	0.979

Ook zijn daarin opgenomen eenige waarden berekend uit de vergelijking

$$B = B_\infty \{1 - 0{,}5\ t_{(inv)}^{-1}\}, \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (22)$$

die uit de vergelijking van van der Waals met constante a_W, b_W R_W volgt, en uit de vergelijking

$$B = B_\infty \{1 - \tfrac{1}{3}\ t_{(inv)}^{-1}\}, \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (23)$$

die uit de aanname van Clausius en Berthelot: $a_W \backsim T^{-1}$ verkregen wordt.

Zooals uit tabel I blijkt, is het verschil tusschen de waarden van B voor de quadrupolen en voor de bipolen voor het beschouwde temperatuurgebied, d.i. boven 0.75 $T_{inv.(\varrho=0)}$, gering, n.l. kleiner dan 1% van B_∞, of 2.3% van B.

De omstandigheid dat een twee-atomig molecuul al of niet een bipool-moment bezit, oefent dus in dit temperatuurgebied op de temperatuur-afhankelijkheid van B weinig invloed uit. Dit doet verwachten, dat in het beschouwde gebied van temperatuur en dichtheid de toestandsvergelijking van twee-atomige verbindingsgassen en die van twee-atomige element-gassen weinig van elkaar onderscheiden zullen zijn.

Uit tabel I blijkt verder, dat de waarden van B voor quadrupool-moleculen en voor bi-pool-moleculen beide zeer weinig van de

betrekking (23) verschillen, n.l. over het geheele gebied boven 0.75 $T_{inv.(\varrho=0)}$ minder dan 0.6 % van de waarde van B_∞, en minder dan 1.5 % van de waarde van B.

§ 5. *Waterstof.* Waarden van B zijn voor een twee-atomig gas in het temperatuurgebied, waar de in (18) en (20) opgegeven termen voldoende zijn, nog slechts bekend voor waterstof. Voor deze stof geldt wegens zijn klein moleculairgewicht in het bijzonder dat men bedacht heeft te zijn op een mogelijken invloed van de theorie der quanta op de moleculaire translatiebeweging. Volgens deze zou aan de waarden van pv eerst eene correctie moeten aangebracht worden, voordat de toestandsvergelijking in den vorm (1) kan toegepast worden. Daar die correctie van andere machten van v dan de in het tweede lid van (1) voorkomende zal afhangen, zou uit het al of niet bestaan van overeenstemming tusschen de waarden van B afgeleid uit metingen bij hoogere drukkingen en die afgeleid uit metingen in de nabijheid van de normale dichtheid een oordeel betreffende dien invloed voor het hier te beschouwen temperatuurgebied afgeleid kunnen worden. Het daaromtrent voorhanden waarnemingsmateriaal [1]) stelt echter nog niet in staat een dergelijk oordeel te vormen. We zullen intusschen van een eventueelen dergelijken invloed voor het bedoelde temperatuurgebied hier afzien. Ook zullen we afzien van den invloed, dien de afwijkingen, welke de rotaties om de assen $\perp$ op de verbindingslijn der atoommiddelpunten van de equipartitie-wetten volgens de metingen van Eucken betreffende de soortelijke warmte althans in het laagste gedeelte van het te beschouwen temperatuurgebied reeds vertoonen, mogelijkerwijze op de waarde van den tweeden viriaalcoëfficient hebben.

In Suppl. N°. 25 (Sept. '12) werd geconstateerd dat de temperatuurafhankelijkheid van B bij temperaturen boven —100° C. overeenkomt met die, welke voor bolvormige bipool-moleculen werd afgeleid. Uit de in § 4 gevonden overeenstemming tusschen deze laatste en die voor bolvormige quadrupool-moleculen in het aldaar aangegeven temperatuurgebied volgt nu verder onmiddellijk, dat de waarden van B voor H_2 in het beschouwde temperatuurgebied met de voor bolvormige quadrupool-moleculen afgeleide temperatuurafhankelijkheid van B in overeenstemming zullen moeten gevonden worden.

Ten einde dit te verifieeren werd B/B_{inv} als functie van $T/T_{inv(\varrho=0)}$ voor H_2 uitgezet en vergeleken met de uit (20) resp. (21) daarvoor berekende waarden. De waarden van B voor H_2 van —140°, —104°,

[1]) Vergel. W. J. de Haas, Meded. N°. 127*a* (April '12) § 4.

0° en 100° C. zijn daartoe ontleend aan KAMERLINGH ONNES en BRAAK[1]), van 20° C. aan SCHALKWIJK[2]) en aan KAMERLINGH ONNES, CROMMELIN en Mej. SMID[3]. De temperatuur van het inversiepunt van het JOULE-KELVIN-effect voor kleine dichtheden (200.6° K.) werd ontleend aan de berekeningen van J. P. DALTON[4]). B_{inv}, de waarde van B voor de zooeven genoemde temperatuur, werd berekend uit de speciale gereduceerde toestandsvergelijking van H_2, medegedeeld in Meded. N°. 109*a* § 7.

Op de hier gevolgde wijze werd echter geen goede overeenstemming noch met de quadrupolenvergelijking, noch met de bipolenvergelijking verkregen; de waarde bij 100° C. wijkt vrij belangrijk van de berekende krommen af.

Dit is voornamelijk toe te schrijven aan de waarde, die hierbij voor $T_{inv(p=0)}$ werd aangenomen. De voor de berekening van $T_{inv(p=0)}$ gebruikte speciale toestandsvergelijking toch blijkt juist in dit gebied eene iets minder goede aansluiting te vertoonen, wat met het oog daarop dat bij de bepaling van $T_{inv(p=0)}$ de waarde van dB/dT van belang is, van grooten invloed op het voor $T_{inv(p=0)}$ verkregen resultaat kan zijn.

Daarom werd daarna eene waarde van $T_{inv(p=0)}$ afgeleid met behulp van eene vergelijking, die in dit gebied een goede aansluiting geeft; daartoe werd eene vergelijking van den vorm (19) gekozen, en de daarin optredende constanten uit de waarnemingen afgeleid. Uit de resultaten van KAMERLINGH ONNES en BRAAK werd aldus gevonden: $T_{inv(p=0)} = 194.5$, $B_{Ninv} = 0.000465$.

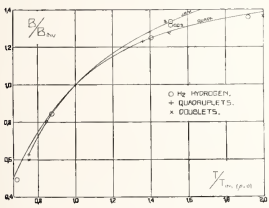


Fig. 2.

Fig. 2 laat zien welke aansluiting met behulp van deze waarden der constanten verkregen wordt[5]). Ter vergelijking is daarin ook de uit de vergelijking van VAN DER WAALS met constante a_W, b_W en R_W afgeleide kromme opgenomen.

Inderdaad blijkt nu dat voor het beschouwde temperatuurgebied de waarden van B voor H_2 zich aan

[1]) H. KAMERLINGH ONNES en C. BRAAK, Meded. N°. 100 *a* en *b* (Nov. '07).

[2]) J. C. SCHALKWIJK. Diss. Amsterdam 1902, p. 116, ook Leiden Comm. N°. 78 p. 22.

[3]) H. KAMERLINGH ONNES, C. A CROMMELIN en Mej. E. J. SMID. Meded. N°. 146*b* (Juni '15).

[4]) J. P. DALTON. Meded. N°. 109*a* (Maart 1909).

[5]) De aan de metingen van SCHALKWIJK, resp. KAMERLINGH ONNES, CROMMELIN en Mej. SMID ontleende waarden zijn aangeduid met de letters *S*, resp. *OCS*.

de voor bolvormige quadrupool-moleculen, evengoed als aan de voor bolvormige bipool-moleculen afgeleide vergelijking laten aansluiten.

Uit de voor B_{inv} gevonden waarde volgt voor σ [1]):

$$\sigma = 2{,}32.10^{-8} \text{ cm.}$$

Uit $T_{inv\,(\varphi=0)}$ volgt dan: [2])

$$v = 1{,}53.10^{-14}$$

waarna men uit (6) voor het moment van den quadrupool vindt:

$$\mu_2 = 2{,}03.10^{-26} \quad [\text{electrostat. eenh.} \times \text{cm}^2.].$$

Denkt men den quadrupool gevormd uit bv. twee positieve ladingen e op een afstand d van elkander, en midden daartusschen een lading $-2e$, zoodat $\mu_2 = \frac{1}{2} ed^2$, stelt men verder $e =$ de lading van een electron $= 4.77.10^{-10}$ (MILLIKAN), dan vindt men

$$d = 0{,}92\ 10^{-8} \text{ cm.},$$

eene waarde die in orde van grootte zeer geschikt overeenkomt met wat men betreffende den afstand der positieve kernen der beide H_2-atomen in het molecuul verwacht. [3]) Hierbij houde men in het oog dat het bij een zoodanigen afstand der ladingen niet meer geheel geoorloofd zal zijn die ladingen in één punt samengedrongen te denken, gelijk in deze mededeeling geschied is. Door hiermede rekening te houden zou men vermoedelijk een kleinere waarde van d vinden.

§ 6. *Samenvatting.*

1. Voor een stelsel harde bolvormige moleculen, wier attractiewerking naar buiten overeenkomt met die van een quadrupool in hun middelpunt werd de tweede viriaalcoëfficient in een reeks naar opklimmende machten van T^{-1} ontwikkeld.

---

[1]) Uit $B_{N\,inv} = 0.000465$, en $B_{inv}/B_\infty = 0\,660$ (tabel I), volgt $B_{N\infty} = 0.000705$. $A_{N\,0°C.} = 0.99942$, geeft dan $B_{\Theta\infty} = 0\,000705$. $B_{M\infty} = 0.000705 \times 22412 = 15.80 = \frac{1}{2} N . \frac{4}{3} \pi\sigma^3$. Met $N = 6.06.10^{23}$ volgens MILLIKAN verkrijgt men voor den diameter van het molecuul de in den tekst genoemde waarde. Voor de beteekenis der indices N, Θ en M, zie men H. KAMERLINGH ONNES en W. H. KEESOM, „Die Zustandsgleichung", Math. Enz. V 10, Leiden Comm. Suppl. N°. 23, Einheiten *b*.

[2]) Berekend uit: $T_{inv\,(\varphi=0)} = 194.5$, $hv_{inv} = 0.576$ (§ 4), verg. (4), en $k = 1{,}37.10^{-16}$.

[3]) Volgens P. DEBIJE, München Sitz. Ber. 1915, p. 1, bedraagt die afstand $0.604.10^{-8}$ cm. Het H_2-molecuul van DEBIJE is intusschen sterk paramagnetisch, zoodat de magnetische eigenschappen van H_2 door dit model niet juist worden weergegeven, tenzij dan dat men met SOMMERFELD, ELSTER- en GEITEL-jubelband, 1915, p. 549, wil aannemen dat de electronen in het H_2-molecuul bij hun rondloopen in cirkelbanen, in afwijking van die welke in de proef van EINSTEIN en DE HAAS het magnetisch moment der ijzermoleculen veroorzaken, geen magnetische werking naar buiten uitoefenen.

2. Boven 0.75 $T_{inv\,(\rho=0)}$ valt de temperatuurafhankelijkheid van B voor bolvormige quadrupool-moleculen nagenoeg samen met die voor bolvormige bipool-moleculen, en verschilt zij voor beide slechts weinig van de betrekking

$$B = B_\infty \left\{1 - {}^1/_8\, t_{(inv)}^{-2}\right\}.$$

3. De waarden van B voor H_2 van $-100°$ tot $+100°$ C. laten zich door de voor bolvormige quadrupool-moleculen afgeleide vergelijking voldoende nauwkeurig voorstellen.

Sterrenkunde. — De Heer E. F. van de Sande Bakhuyzen biedt eene mededeeling aan van de Heeren E. F. van de Sande Bakhuyzen en C. de Jong: *„Over den invloed die door het systematisch verband tusschen de grootte der parallaxe van de sterren en hun schijnbaren afstand tot het vlak van den melkweg op de bepaling der Praecessieconstante en der systematische Eigenbewegingen uitgeoefend wordt."*

Het mag na de onderzoekingen van Kapteyn als een vaststaand feit beschouwd worden, dat sterren van eene bepaalde grootteklasse gemiddeld des te verder van ons verwijderd zijn, naarmate zij zich dichter bij het vlak van den melkweg bevinden. Bij de galactische polen wordt de gemiddelde parallaxe ruim anderhalf maal zoo groot gevonden als in den melkweg zelven. Terwijl nu bij de tot nu toe uitgevoerde onderzoekingen omtrent de Praecessieconstante en de systematische Eigenbewegingen der sterren genoemde afhankelijkheid niet in aanmerking was genomen, ligt de mogelijkheid voor de hand, dat daardoor aan de bepaling dezer grootheden systematische fouten kleven.

Reeds vóór eenigen tijd was daardoor bij den eersten van ons de wensch opgekomen hieromtrent een nader onderzoek in te stellen en dit nog te meer, daar hierdoor misschien ook licht zou kunnen geworpen worden op het door Newcomb gevonden verschil tusschen de waarden der Praecessieconstante, wanneer men deze eensdeels uit Rechte-Klimmings-, anderdeels uit Declinatie-waarnemingen afleidt. Eerst later werd gezien dat Newcomb reeds zelf op de mogelijkheid eener diergelijke verklaringswijze van het verschil gewezen had (*Prec. const.* p. 67 en 73) en tevens dat Eddington in zijne bekende ten vorigen jare uitgegeven monographie, *Stellar movements and the structure of the universe*, op de wenschelijkheid van het in rekening brengen der afstandsverschillen wijzende, daaraan reeds een begin

van uitvoering had gegeven. Intusschen bespreekt hij alleen den invloed welken de ongelijkheid der afstanden op de bepaling van het apex der parallactische Eigenbeweging (p. 81—83) nitoefent, en deze wordt door hem alleen nader ontwikkeld voor het geval dat het onderzoek gegrond wordt op sterren welke regelmatig over den geheelen hemel verspreid liggen.

Een nieuw onderzoek het geheele vraagstuk omvattend was dus nog niet overbodig. Het is door ons beiden ondernomen en in het volgende deelen wij de gevonden uitkomsten mede. Het begrip „*Systematische eigenbeweging*" wordt hier in eenigszins beperkten zin opgevat: het omvat alleen die bewegingen welke functies zijn van de sphaerische plaats der ster, ook al kunnen dan de coëfficienten nog afhankelijk zijn van de afstanden tot ons en misschien ook, wat hier buiten beschouwing blijft, van de spectraaltype. Bewegingen echter welke het gevolg zijn van sterstroomen, of van eene daarmede gelijkwaardige niet sphaerische snelheidsverdeeling, welke wij *systematische eigenbewegingen van de 2de soort* zouden kunnen noemen [1]), worden van onze beschouwing uitgesloten.

In de eerste plaats moest nu de afhankelijkheid der parallaxe van de galactische breedte door eene eenvoudige formule uitgedrukt worden. Voor hare afleiding werd de tabel gebruikt, welke medegedeeld wordt in de verhandeling van Kapteyn en Weersma *Publ. Groningen* **24**, 15 In die tabel worden voor de grootteklassen 3.0 tot 11.0 en voor galactische breedten tusschen — 20° en + 20°, tusschen ± 20° en ± 40° en tusschen ± 40° en ± 90° waarden van de gemiddelde parallaxe aangegeven. Voor alle grootteklassen is eene zelfde verhouding van π_β tot π_0 aangenomen en met eene voor ons doel voldoende nauwkeurigheid — de tabel wordt ook als „quite provisional" aangegeven — mocht daarnaar gesteld worden $\pi_\beta = \pi_0 (1 + c \sin^2 \beta)$.

De 3 kolommen werden aangenomen te gelden voor gal. breedten van ± 10°, ± 30° en ± 60° en het bleek dat men aan den coëfficient c eene waarde moet geven tusschen 0.60 en 0.70. Aangenomen werd dus:

$$\pi_\beta = \pi_0 (1 + 0.65 \sin^2 \beta)$$

of

---

[1]) Het frequentieoppervlak kan algemeener zijn dan de ellipsoide, doch moet naar onze definitie een middelpunt bezitten, daar het deel der beweging dat van de sphaerische plaats afhangt, *Systematische Eig. Bew. der 1ste soort*, van de totale beweging afgetrokken is

$$R_\beta = \frac{R_0}{1 + 0.65\ sin^2 \beta}$$

De betrekking door EDDINGTON aangenomen komt neer op eene formule van denzelfden vorm met $c = 0.60$.

Onze waarde van R moet nu gesubstitueerd worden in de vergelijkingen voor de systematische Eigenbew., waarbij wij ons voor het oogenblik bepaalden tot de termen afhankelijk van eene praecessieverbetering en van de parallactische E. B.

De gewone vergelijkingen zijn:

$$\mu_\alpha \cos \delta = \Delta m \cos \delta + \Delta n \sin \delta \sin \alpha + \frac{X}{R} \sin \alpha - \frac{Y}{R} \cos \alpha$$

$$\mu_\delta = -\frac{Z}{R} \cos \delta + \Delta n \cos \alpha + \frac{X}{R} \sin \delta \cos \alpha + \frac{Y}{R} \sin \delta \sin \alpha$$

Hierin de waarde van R in R_0 uitgedrukt substitueerende en daarna, naar de formule

$$\sin \beta = \sin \delta \cos i - \cos \delta \sin (\alpha - \Theta) \sin i$$

waarin Θ en i knoop en helling van het melkwegvlak ten opzichte van den aequator voorstellen, alles in aequatoriale coördinaten uitdrukkende, zoo verkrijgen wij na ontwikkeling, vooreerst nog de waarde van Θ, i en c onbepaald latende:

$$\begin{aligned}
\mu_\alpha \cos \delta = {} & \Delta m \cos \delta - \tfrac{1}{4} c \sin 2i \cos \Theta \frac{X}{R_0} \sin 2\delta - \tfrac{1}{4} c \sin 2i \sin \Theta \frac{Y}{R_0} \sin 2\delta \\
& + \left[\Delta n \sin \delta + \frac{X}{R_0} + \tfrac{1}{4} c \sin^2 i (2 + \cos 2\Theta) \frac{X}{R_0} \cos^2 \delta + \right. \\
& \left. + c \cos^2 i \frac{X}{R_0} \sin^2 \delta + \tfrac{1}{4} c \sin^2 i \sin 2\Theta \frac{Y}{R_0} \cos^2 \delta \right] \sin \alpha \\
& - \left[\frac{Y}{R_0} + \tfrac{1}{4} c \sin^2 i \sin 2\Theta \frac{X}{R_0} \cos^2 \delta + \right. \\
& \left. + \tfrac{1}{4} c \sin^2 i (2 - \cos 2\Theta) \frac{Y}{R_0} \cos^2 \delta + c \cos^2 i \frac{Y}{R_0} \sin^2 \delta \right] \cos \alpha \\
& + \left[\tfrac{1}{4} c \sin 2i \sin \Theta \frac{X}{R_0} \sin 2\delta + \tfrac{1}{4} c \sin 2i \cos \Theta \frac{Y}{R_0} \sin 2\delta \right] \sin 2\alpha \\
& + \left[\tfrac{1}{4} c \sin 2i \cos \Theta \frac{X}{R_0} \sin 2\delta - \tfrac{1}{4} c \sin 2i \sin \Theta \frac{Y}{R_0} \sin 2\delta \right] \cos 2\alpha \\
& - \left[\tfrac{1}{4} c \sin^2 i \cos 2\Theta \frac{X}{R_0} \cos^2 \delta - \tfrac{1}{4} c \sin^2 i \sin 2\Theta \frac{Y}{R_0} \cos^2 \delta \right] \sin 3\alpha \\
& + \left[\tfrac{1}{4} c \sin^2 i \sin 2\Theta \frac{X}{R_0} \cos^2 \delta + \tfrac{1}{4} c \sin^2 i \cos 2\Theta \frac{Y}{R_0} \cos^2 \delta \right] \cos 3\alpha
\end{aligned}$$

$$\mu_\varphi = -\frac{Z}{R_0}\cos\sigma + \tfrac{1}{2}\,c\sin 2i\sin\theta\,\frac{X}{R_0}\cos\sigma\sin^2\sigma -$$

$$-\tfrac{1}{2}\,c\sin 2i\cos\theta\,\frac{Y}{R_0}\cos\sigma\sin^2\sigma - \tfrac{1}{2}\,c\sin^2 i\,\frac{Z}{R_0}\cos^3\sigma - c\cos^2 i\,\frac{Z}{R_0}\cos\sigma\sin^2\sigma$$

$$+\left[\frac{Y}{R_0}\sin\sigma - \tfrac{1}{4}\,c\sin^2 i\sin 2\theta\,\frac{X}{R_0}\cos^2\sigma\sin\sigma + \tfrac{1}{4}\,c\sin^2 i(2+\cos 2\theta)\,\frac{Y}{R_0}\cos^2\sigma\sin\sigma\right.$$

$$\left. + c\cos^2 i\,\frac{Y}{R_0}\sin^3\sigma + c\sin 2i\cos\theta\,\frac{Z}{R_0}\cos^2\sigma\sin\sigma\right]\sin\alpha$$

$$+\left[\Delta n + \frac{X}{R_0}\sin\sigma + \tfrac{1}{4}\,c\sin^2 i\,(2-\cos 2\theta)\,\frac{X}{R_0}\cos^2\sigma\sin\sigma +\right.$$

$$\left. + c\cos^2 i\,\frac{X}{R_0}\sin^3\sigma - \tfrac{1}{4}\,c\sin^2 i\sin 2\theta\,\frac{Y}{R_0}\cos^2\sigma\sin\sigma - c\sin 2i\sin\theta\,\frac{Z}{R_0}\cos^2\sigma\sin\sigma\right]\cos\alpha$$

$$-\left[\tfrac{1}{2}\,c\sin 2i\cos\theta\,\frac{X}{R_0}\cos\sigma\sin^2\sigma - \tfrac{1}{2}\,c\sin 2i\sin\theta\,\frac{Y}{R_0}\cos\sigma\sin^2\sigma -\right.$$

$$\left. - \tfrac{1}{2}\,c\sin^2 i\sin 2\theta\,\frac{Z}{R_0}\cos^3\sigma\right]\sin 2\alpha$$

$$+\left[\tfrac{1}{2}\,c\sin 2i\sin\theta\,\frac{X}{R_0}\cos\sigma\sin^2\sigma + \tfrac{1}{2}\,c\sin 2i\cos\theta\,\frac{Y}{R_0}\cos\sigma\sin^2\sigma +\right.$$

$$\left. + \tfrac{1}{2}\,c\sin^2 i\cos 2\theta\,\frac{Z}{R_0}\cos^3\sigma\right]\cos 2\alpha$$

$$-\left[\tfrac{1}{4}\,c\sin^2 i\sin 2\theta\,\frac{\Lambda}{R_0}\cos^2\sigma\sin\sigma + \tfrac{1}{4}\,c\sin^2 i\cos 2\theta\,\frac{Y}{R_0}\cos^2\sigma\sin\sigma\right]\sin 3\alpha$$

$$-\left[\tfrac{1}{4}\,c\sin^2 i\cos 2\theta\,\frac{X}{R_0}\cos^3\sigma\sin\sigma - \tfrac{1}{4}\,c\sin^2 i\sin 2\theta\,\frac{Y}{R_0}\cos^2\sigma\sin\sigma\right]\cos 3\alpha$$

In deze algemeene formules substitueerende:

$$\theta = 18^{\mathrm{u}}45^{\mathrm{m}} = 281^\circ$$

$$i = 63^\circ$$

$$c = 0.65.$$

verkrijgt men:

$$\mu_z\cos\sigma = \Delta m\cos\sigma - 0.02\,\frac{X}{R_0}\sin 2\sigma + 0.13\,\frac{Y}{R_0}\sin 2\sigma$$

$$+\left[\Delta n\sin\sigma + \frac{X}{R_0} + 0.13\,\frac{X}{R_0}\sin^2\sigma + 0.14\,\frac{X}{R_0}\cos^2\sigma - 0.05\,\frac{Y}{R_0}\cos^2\sigma\right]\sin\alpha$$

$$-\left[\frac{Y}{R_0} - 0.05\,\frac{X}{R_0}\cos^2\sigma + 0.38\,\frac{Y}{R_0}\cos^2\sigma + 0.13\,\frac{Y}{R_0}\sin^2\sigma\right]\cos\alpha$$

$$-\left[0.13\,\frac{X}{R_0}\sin 2\sigma - 0.02\,\frac{Y}{R_0}\sin 2\sigma\right]\sin 2\alpha$$

$$+\left[0.02\,\frac{X}{R_0}\,sin\,2\,\delta + 0.13\,\frac{Y}{R_0}\,sin\,2\,\delta\right] cos\,2\,\alpha$$
$$+\left[0.12\,\frac{X}{R_0}\,cos^2\,\delta - 0.05\,\frac{Y}{R_0}\,cos^2\,\delta\right] sin\,3\,\alpha$$
$$-\left[0.05\,\frac{X}{R_0}\,cos^2\,\delta + 0.12\,\frac{Y}{R_0}\,cos^2\,\delta\right] cos\,3\,\alpha$$

$$\mu_\delta = -\frac{Z}{R_0}\,cos\,\delta - 0.26\,\frac{X}{R_0}\,cos\,\delta\,sin^2\,\delta - 0.04\,\frac{Y}{R_0}\,cos\,\delta\,sin^2\,\delta -$$
$$-0.26\,\frac{Z}{R_0}\,cos^2\,\delta - 0.13\,\frac{Z}{R_0}\,cos\,\delta\,sin^2\,\delta$$
$$+\left[\frac{Y}{R_0}\,sin\,\delta + 0.05\,\frac{X}{R_0}\,cos^2\,\delta sin\,\delta + 0.14\,\frac{Y}{R_0}\,cos^2\,\delta sin\,\delta + 0.13\,\frac{Y}{R_0}\,sin^3\,\delta +\right.$$
$$\left. + 0.10\,\frac{Z}{R_0}\,cos^2\,\delta\,sin\,\delta\right] sin\,\alpha$$
$$+\left[\Delta n + \frac{X}{R_0}\,sin\,\delta + 0.38\,\frac{X}{R_0}\,cos^2\,\delta\,sin\,\delta + 0.13\,\frac{X}{R_0}\,sin^2\,\delta +\right.$$
$$\left. + 0.05\,\frac{Y}{R_0}\,cos^2\,\delta\,sin\,\delta + 0.52\,\frac{Z}{R_0}\,cos^2\,\delta\,sin\,\delta\right] cos\,\alpha$$
$$-\left[0\,04\,\frac{X}{R_0}\,cos\,\delta\,sin^2\,\delta + 0.26\,\frac{Y}{R_0}\,cos\,\delta\,sin^2\,\delta + 0.10\,\frac{Z}{R_0}\,cos^3\,\delta\right] sin\,2\,\alpha$$
$$-\left[0.26\,\frac{X}{R_0}\,cos\,\delta\,sin^2\,\delta - 0.04\,\frac{Y}{R_0}\,cos\,\delta\,sin^2\,\delta + 0.24\,\frac{Z}{R_0}\,cos^3\,\delta\right] cos\,2\alpha$$
$$+\left[0.05\,\frac{X}{R_0}\,cos^2\,\delta\,sin\,\delta + 0.12\,\frac{Y}{R_0}\,cos^2\,\delta\,sin\,\delta\right] sin\,3\,\alpha$$
$$+\left[0\,12\,\frac{X}{R_0}\,cos^2\,\delta\,sin\,\delta - 0.05\,\frac{Y}{R_0}\,cos^2\,\delta\,sin\,\delta\right] cos\,3\,\alpha$$

In vele gevallen is het nuttig de formules nog zoo te wijzigen, dat zij in plaats van R_0 den voor de beschouwde gemiddelde grootteklasse gemiddelden afstand R_m bevatten. Wij zullen dezen definieeren als reciproque waarde van de gemiddelde parallaxe en dus stellen:

$$R_m = \frac{R_0}{1 + 0.65 \times \text{middelw. } sin^2\,\beta}$$

Wij moeten dan $sin^2\beta$ over het geheele boloppervlak integreeren en vinden zoo: middelwaarde $sin^2\beta = \frac{1}{3}$, zoodat $R_0 = 1.22\,R_m$, welke betrekking dan in alle termen welke van de zonsbeweging afhangen moet gesubstitueerd worden.

Hieronder worden ter plaatsbesparing alleen de waarden der numerische coëfficienten in de nieuwe formules met R_m gegeven.

Coëfficienten in de formules met R_m.

$\mu_\alpha \cos\delta =$

	+ 1.00	− 0.02	+ 0.11			
+ [	+ 1.00	+ 0.82	+ 0.11	+ 0.11	− 0.04	] $\sin\alpha$
− [	+ 0.82	− 0.04	+ 0.31	+ 0.11		] $\cos\alpha$
− [	+ 0.11	− 0.02				] $\sin 2\alpha$
+ [	+ 0.02	+ 0.11				] $\cos 2\alpha$
+ [	+ 0.10	− 0.04				] $\sin 3\alpha$
− [	+ 0.04	+ 0.10				] $\cos 3\alpha$

$\mu_\delta =$

	− 0.82	− 0.21	− 0.03	− 0.21	− 0.11		
+ [	+ 0.82	+ 0.04	+ 0.11	+ 0.11	+ 0.08		] $\sin\alpha$
+ [	+ 1.00	+ 0.82	+ 0.31	+ 0.11	+ 0.04	+ 0.43	] $\cos\alpha$
− [	+ 0.03	+ 0.21	+ 0.08				] $\sin 2\alpha$
− [	+ 0.21	− 0.03	+ 0.20				] $\cos 2\alpha$
+ [	+ 0.04	+ 0.10					] $\sin 3\alpha$
+ [	+ 0.10	− 0.04					] $\cos 3\alpha$

Aan de hand dezer formules kan nu nagegaan worden welken invloed het in rekening brengen der verschillen in afstand van sterren derzelfde grootte op de afleiding der praecessieconstante en van de elementen der parallactische beweging uitoefenen zal en welke correcties dus zullen moeten aangebracht worden aan uitkomsten, bij welker afleiding op die afstandsverschillen niet gelet was. Wanneer wij dit vraagstuk nader bezien, blijkt intusschen spoedig dat eene scherpe bepaling der correcties, welke voor alle tot nu toe uitgevoerde bepalingen dier constanten gelden zouden, niet goed mogelijk is.

Ook als men aanneemt, dat dezelfde wet der gemiddelde afstandsverandering met de gal. breedte voor alle individueele grootteklassen geldt, wat misschien voor de helderste klassen nog aan bedenking onderhevig is [1]), zal zij zonder meer nog niet gelden voor de gemiddelde grootte van een materiaal dat zich over meerdere klassen uitstrekt; de verdeeling der afzonderlijke grootten kan toch voor de verschillende hemelstreken verschillend zijn. Evenzeer zal de werking der eenvoudige wet kunnen gestoord worden, wanneer men, zooals zoo vaak, en vaak ook terecht, geschiedt, eigenbew. boven zekere grenzen van de behandeling uitsluit.

Verder is het wel duidelijk dat de juiste grootte der benoodigde

[1]) Newcomb wijst in zijn *Precessional constant* Section XIV p. 43—46 op de moeilijkheden welke de beantwoording dezer vraag biedt

correcties beinvloed zal worden door de speciale in ieder bijzonder geval gevolgde wijze van vorming en oplossing der vergelijkingen. Wanneer scheiding der verschillende onbekenden juist even mogelijk is, kan men trachten ze nevens elkander te bepalen, of wel er de voorkeur aan geven die, welke met het geringste gewicht zou bepaald worden, aan andere onderzoekingen te ontleenen. Dan ligt een wijd veld voor meeningsverschil open bij het toekennen der gewichten en vaak zullen bij verschillende combinaties van stercatalogi verschillende gewichtsverdeelingen de meest voor de hand liggende zijn. Heeft men reden een groep van sterren als physisch bijeen behoorende te beschouwen, dan kan daaruit het besluit getrokken worden, dat men aan deze sterren te zamen het gewicht van slechts één ster moet toekennen, en in het algemeen kan men bij zijne behandeling van de individueele sterren uitgaan, dan wel van kleinere of grootere trapezia waarin men den hemel verdeelt.

Sommige onderzoekers hebben ook nevens elkander verschillende methoden gevolgd en vooral door Newcomb is dit op meesterlijke wijze geschied. Het is dus vaak zelfs reeds bezwaarlijk voor de uitkomsten van één onderzoeker de juiste waarde der aan te brengen correcties vast te stellen en zeker zou het, waar eene *nauwkeurige* kennis omtrent den grondslag van ons onderzoek, de juiste gemiddelde variatie der afstanden, ons vooralsnog ontbreekt, de moeite niet loonen omtrent den invloed dier variatie lange berekeningen uit te voeren. Wij zullen dan ook alleen dien invloed nagaan bij eenige eenvoudige onderstellingen omtrent de gevolgde rekenmethode. Wij gebruiken hiertoe de formules in R_m, daar reeds dadelijk te voorzien is, dat dan de componenten der parall. beweging zich het naast zullen aansluiten aan de vroeger verkregen uitkomsten.

In de eerste plaats beschouwen wij den invloed van de aangenomen wet der afstanden op de uitkomsten omtrent de praecessieconstante.

a. Bepaling der Praecessie uit de Rechteklimmingen. Bij deze afleiding kan men, of de correctie der totale lunisolair praecessie Δp bepalen door Δm en Δn daarin uit te drukken, of, de Δn elimineerende, door aan de uitkomsten uit naar de A. R. gevormde groepen gelijke gewichten toe te kennen, zich tot de bepaling van Δm beperken; de invloed van Δn verdwijnt van zelf, wanneer het gebruikte materiaal symmetrisch over noordelijke en zuidelijke declinaties verdeeld is. Laat men ook den invloed van Δn medestemmen, dan moet dus de invloed der correctietermen welke $\sin \alpha$ bevatten in rekening worden gebracht en nagegaan worden hoe deze zich verdeelen zal over den term in Δn welke $\sin \delta$ bevat en dien in

$\frac{X}{R_m}$, welke voor alle declinaties constant is. Nu zien wij dat wegens de benaderde gelijkheid van twee coëfficienten de geheele coëfficient van $sin\,\alpha$ gereduceerd wordt tot $\Delta\, n\, sin\,\delta + 0.93\,\frac{X}{R_m} - 0.04\,\frac{Y}{R_m}\,cos^2\,\delta$ en, reeds zonder strenge vorming der normaalvergelijkingen, is wel te zien dat voor niet te hooge declinaties de term met $cos^2\,\delta$ voornamelijk de zonsbeweging zal beïnvloeden.

Ook wanneer wij den invloed van Δn laten meestemmen, zullen wij dus, als onze sterren over alle A. R. verdeeld liggen en wij aan de verschillende A. R. niet al te zeer verschillende gewichten toekennen, nagenoeg alleen te doen hebben met de correctietermen welke niet van α afhangen. Noemende de waarde van Δm (honderdjarige verandering) welke verkregen wordt, als men niet op de correctietermen let, $[\Delta m]$, dan is:

$$[\Delta m] = \Delta m - 0.04\,\frac{X}{R_m}\,sin\,\delta + 0.21\,\frac{Y}{R_m}\,sin\,\delta.$$

Nemen wij als geldig voor den gemiddelden afstand der Bradleysterren (gemidd. gr. 5.5) naar Newcomb's uitkomst aan: $X = +0''.20$, $Y = -2''.60$ en naar zijne samenstelling op p. 39 gemiddeld $sin\,\delta = +0.20$, dan komt er: $\Delta m = [\Delta m] + 0''.11$ of

$$\text{corr. } \delta p \text{ Newc.} = +0''.12.$$

Een afzonderlijk corrigeeren van Newcomb's 7 declinatiestrooken (p. 39) geeft tot uitkomst corr. $\delta p = +0''.11$.

In de tweede plaats leiden wij de correctie af, welke aan de Δm, door Dyson en Thackeray uit de vergelijking van den catalogus van Groombridge met den Second 10 year catalogue afgeleid, moet aangebracht worden. Nemen wij voor de gemiddelde grootte der Groombridge-sterren 7.0 aan en daarnaar (zie ook Newc. p. 34) X klein en $Y = -\frac{10}{13} \cdot 2''.60 = -2''.00$, en nemen wij naar *Monthl. Not.* **65**, 440 als gemiddelde declinatie $+52°$ aan, dan vindt men voor de aan $[\Delta m]$ aan te brengen correctie $+0''.42\,sin\,52° = +0''.33$.

In het algemeen zal de rechte-klimmings-praecessie, als men niet op de verschillende afstanden let, uit sterren van *noordelijke declinatie te klein*, uit zulke van *zuidelijke declinatie* te groot worden gevonden.

b. Bepaling der praecessie uit de declinaties. Om de daarbij begane fout na te gaan, moeten wij de declinatie-termen met $cos\,\alpha$ beschouwen. Wij hebben 2 hoofdtermen van dezen vorm: $\Delta\, n\, cos\,\alpha$ en $\frac{X}{R_m}\,sin\,\delta\,cos\,\alpha$. Meest altijd en, tenzij de gemiddelde δ der behandelde

sterren groot is, zal men er de voorkeur aan geven de som van Δn en van den invloed van X te bepalen en dan de waarde van X uit de A. R. verkregen te substitueeren; zoo handelt ook Newcomb. Ook wij zullen aannemen dat aldus gehandeld is en stellen:

$$\text{coëff. v. } \cos\alpha - \frac{X}{R_m}\sin\delta = [\Delta n]$$

dan is na eene kleine transformatie:

$$[\Delta n] = \Delta n - (0.07 - 0.20\cos^2\delta)\sin\delta\frac{X}{R_m} + 0.04\cos^3\delta\sin\delta\frac{Y}{R_m} + \\ + 0.43\cos^2\delta\sin\delta\frac{Z}{R_m}.$$

Voor de Bradleysterren naar de bepaling van Newcomb volgt hieruit, nog naar Newcomb $\frac{Z}{R_m} = +1''50$ aannemende:

$$\Delta n = [\Delta n] - 0''.00 + 0''.02 - 0''.13 = [\Delta n] - 0''.11$$

waarnaar

$$\text{corr. } \delta p \text{ Newc. } - 0''.29.$$

Daar de 1e correctieterm altijd klein is en de 3 andere als factor hebben $\cos^2\delta\sin\delta$, terwijl de som $-0.20\frac{X}{R_m} - 0.04\frac{Y}{R_m} - 0.43\frac{Z}{R_m}$ eene aanmerkelijke negatieve waarde heeft, zal voor sterren met *noordelijke declinatie* en dus ook steeds, wanneer in de vergeleken catalogi sterren met *noordelijke declinatie* overheerschend zijn, de *praecessieconstante uit declinaties te groot* worden gevonden, terwijl sterren met *zuidelijke declinatie* eene te *kleine praecessieconstante* zullen opleveren.

Wij hebben dus het opmerkelijke resultaat gevonden dat, bij afleiding der praecessieconstante op de gewone wijze, waarbij op eene afhankelijkheid der afstanden van de galactische breedte niet gelet wordt, uit catalogi met overheerschend noordelijke declinaties de lunisolair praecessie p uit de *declinaties grooter* gevonden wordt dan uit de *A.R.*, terwijl de juiste waarde tusschen beide moet liggen, het dichtst echter bij de uitkomst uit de A.R., en zoo wordt ten minste voor een deel rekenschap gegeven van het door Newcomb gevonden verschil. De ten slotte door Newcomb aangenomen waarden van δp en de naar ons onderzoek verbeterde volgen hier

	Newcomb	Verbeterd
δp uit A.R.	$+0''.36$	$+0''.48$
„ Decl.	$+1\ .12$	$+0\ .83$

Het door NEWCOMB gevonden verschil is dus tot de helft verminderd en kan nu niet meer opvallend genoemd worden.

Intusschen bleek na afloop onzer berekeningen de hier gevonden verklaring reeds door NEWCOMB zelven als eene mogelijke oorzaak van het verschil aangegeven te zijn; op zijne opmerkingen hieromtrent schijnt de aandacht tot nu toe niet genoegzaam gevallen te zijn.

Met de namen „vernal region" en „autumnal region" de hemelstreken bestempelende resp. tusschen A.R. $19^{u}.5$ en $5^{u}.5$ en tusschen $7^{u}.5$ en $17^{u}.5$ zegt hij p. 67: „A very little consideration will show that „if the stars of a given apparent magnitude are farther away within „the vernal region than within the autumnal region, then the smaller „parallactic motions in the former region will tend to diminish the „precession found from the right ascensions and increase that found „from the declinations", terwijl hij later bij het opmaken zijner eindconclusies p. 71 zegt: „I have already remarked that a possible „cause for the discrepancy ....." Nu ligt de melkweg voor den noordelijken hemel in de vernal, voor den zuidelijken in de autumnal region.

Doordien NEWCOMB nu verder naar de waarnemingen der zon en van Mercurius eene correctie der in het systeem N_1 aangenomen honderdjarige aequinoctiumbeweging met $+\ 0''.30$ waarschijnlijk achtte, nam hij ten slotte aan $\delta p = +\ 0''.82$. Onze uitkomsten worden als wij laatstgenoemde correctie ook aannemen:

δp uit A.R.	$+\ 0''.78$
uit Decl.	$+\ 0\ .83$
δp gemiddeld	$+\ 0''.80$

zoodat dan het verschil geheel zou verdwijnen. Nemen wij bedoelde correctie niet aan dan is ons eindresultaat

$$\delta p \text{ gemiddeld } +\ 0''.66.$$

Opmerkelijk is de goede overeenstemming der gemiddelde uitkomsten uit α en δ samen, zooals zij door NEWCOMB en door ons verkregen zijn, met die welke hij verkreeg door uit de individueele sterren de parallactische beweging te elimineeren naar eene methode in hoofdzaak overeenstemmend met eene die reeds vroeger door KAPTEYN was aangegeven (gebruik der E.B. componente τ). NEWCOMB vond op deze wijze:

$$\delta p = +\ 0''.64$$

of, als bij de aequinoctiumfout aannam, naar schatting $+\ 0''.84$.

Men verkrijgt hiernaar wel den indruk, dat de voornaamste onzekerheid welke nog in de *praecessieconstante volgens de Bradley-*

sterren overgebleven is, zijn ground niet in de behandelingswijze vindt, doch in mogelijke fouten der catalogi en wel eenerzijds in aequinoctium-fouten, andererzijds in periodieke fouten der declinaties, de $\Delta\sigma_z$.

De A.R. praecessie door Dyson en Thackeray uit de Groombridgesterren afgeleid, hunne waarde voor m, was reeds aanmerkelijk grooter dan de m volgens Newcomb en de afwijking neemt door onze correctie nog toe. Daarnevens geven zij eene afleiding van Δn uit de A.R. en Decl. waarnemingen te zamen, welke gegrond is op het beginsel dat uit groote en uit kleine E.B. eenzelfde A.R. van het apex moet gevonden worden. Het is niet onmiddellijk te zien, hoe bij deze afleidingswijze het verschil in afstand der sterren op het resultaat inwerkt. Uit dit onderzoek volgde $\Delta p_{\text{Newc.}} = +0''.43$, terwijl de A.R. na het aanbrengen van onze correctie opleverden $\Delta p_{\text{Newc.}} = +0''.76 + 0''.33 = +1''.09$. Ook bij deze resultaten zullen catalogusfouten waarschijnlijk een aanzienlijke rol spelen.

Ten slotte zij nog de opmerkzaamheid gericht op de door ons gevonden termen, welke van 2α en 3α afhangen, waaronder er zijn die bedragen kunnen bereiken, welke zeker niet mogen verwaarloosd worden.

Zoo hebben wij in A.R. de termen:

$$+ 0.11 \sin 2\delta \frac{Y}{R_m} \cos 2\alpha - 0.10 \cos^2 \delta \frac{Y}{R_m} \cos 3\alpha$$

d.i. voor sterren der grootte $5^{\text{m}}.5$:

$$- 0''.29 \sin 2\delta \cos 2\alpha + 0''.26 \cos^2 \delta \cos 3\alpha$$

en in Decl. om ons tot die in 2α te bepalen:

$$- 0.08 \cos^3 \delta \frac{Z}{R_m} \sin 2\alpha - 0.20 \cos^3 \delta \frac{Z}{R_m} \cos 2\alpha$$

d.i. voor sterren $5^{\text{m}}.5$

$$- 0''.12 \cos^3 \delta \sin 2\alpha - 0''.30 \cos^3 \delta \cos 2\alpha.$$

Deze termen voegen zich bij de soortgelijke, welke in catalogusfouten hun oorsprong vinden en bewijzen te meer, dat uit beperkte gebieden in A.R. geene conclusies mogen getrokken worden en dat het bij deze onderzoekingen aanbeveling verdient zoo mogelijk de verschillende naar de A.R. gevormde groepen met gelijke gewichten te verbinden.

In de tweede plaats gaan wij den invloed na van de aangenomen wet der afstanden op de bepaling van de parallactische beweging.

Wij nemen hierbij aan dat men de X en Y componenten alleen uit de *A. R.* afleidt, d.i. uit de termen welke resp. van *sin* α en

$\cos\alpha$ afhangen, en voor de bepaling der X eene waarde van Δn invoert, welke uit andere termen (m in α, n in δ) afgeleid is. Als wij dan door $\left[\frac{X}{R_m}\right]$ de waarde aanduiden, welke gevonden wordt, wanneer wij de afstanden als alleen van de grootte afhankelijk beschouwen en evenzoo voor de 2 andere componenten handelen en als wij verder eenige eenvoudige transformaties uitvoeren, zooals gedeeltelijk reeds boven geschiedde, zoo verkrijgen wij:

$$\left[\frac{X}{R_m}\right] = 0.93\frac{X}{R_m} - 0.04\cos^2\delta\frac{Y}{R_m}$$

$$\left[\frac{Y}{R_m}\right] = 0.93\frac{Y}{R_m} - 0.04\cos^2\delta\frac{X}{R_m} + 0.20\cos^2\delta\frac{Y}{R_m}$$

$$\left[\frac{Z}{R_m}\right] = 0\,93\frac{Z}{R_m} + 0.21\sin^2\delta\frac{X}{R_m} + 0.03\sin^2\delta\frac{Y}{R_m} + 0\,10\cos^2\delta\frac{Z}{R_m}$$

Deze vergelijkingen bevatten in de correctietermen alleen $\cos^2\delta$ en $\sin^2\delta$, zoodat deze ook bij integratie over den geheelen hemel niet verdwijnen. Wij zien dus, dat ook, wanneer de gebruikte sterren gelijkmatig over den geheelen hemel verspreid zijn, 1° de snelheidscomponenten voor den gemiddelden afstand, correspondeerende met $\sin^2\beta = \frac{1}{3}$, nog niet gelijk zijn aan die welke gevonden worden bij gelijk aangenomen afstanden en 2°. de veranderingen die X, Y en Z ondergaan niet evenredig zijn aan die grootheden zelven, zoodat dus ook de voor het apex afgeleide plaats eene verandering ondergaat. Daar middelw. $\cos^2\delta = \frac{2}{3}$, middelw. $\sin^2\delta = \frac{1}{3}$, zoo vinden wij voor den geheelen hemel:

$$\left[\frac{X}{R_m}\right] = 0.93\frac{X}{R_m} - 0.03\frac{Y}{R_m}$$

$$\left[\frac{Y}{R_m}\right] = 1\,06\frac{Y}{R_m} - 0.03\frac{X}{R_m}$$

$$\left[\frac{Z}{R_m}\right] = 1.00\frac{Z}{R_m} + 0.07\frac{X}{R_m} + 0.01\frac{Y}{R_m}.$$

Uitgaande van de waarden der 3 componenten voor de Bradleysterren, zooals wij die te voren aannamen, worden de verbeterde waarden voor den gemiddelden afstand de volgende:

	Oorspronkelijk	Verbeterd	Correctie
X	+ 0″.20	+ 0″.14	— 0″.06
Y	— 2 .60	— 2 .43	+ 0 .17
Z	+ 1 .50	+ 1 .51	+ 0 .01

en de A.R. en Decl. van het apex worden :

	Oorspronkelijk	Verbeterd	Correctie
A	274° 24′	273° 20′	—1° 4′
D	+ 30 0	+ 31 48	+1 48

Zooals wij in den aanvang zeiden, bleek dit speciale vraagstuk reeds door Eddington behandeld te zijn in zijn *Stellar movements* p. 81—83. Hij vond van nagenoeg dezelfde gegevens uitgaande, doch langs een geheel anderen weg, dat voornamelijk A eene correctie zal behoeven en wel van ongeveer —2°.4. Beide uitkomsten omtrent A stemmen dus in hoofdzaak overeen en ook de onze is niet op enkele minuten nauwkeurig. Wij vinden ook voor de correctie van D een merkbaar bedrag, ofschoon de Z-componente nagenoeg onveranderd blijft.

De voor den geheelen hemel gevonden uitkomst komt overeen met die voor $\delta = \pm 35°15'$. Als tweede voorbeeld willen wij nog de correcties berekenen voor $\delta = 0$.

Dan is:

$$\left[\frac{X}{R_m}\right] = 0.93\,\frac{X}{R_m} - 0.04\,\frac{Y}{R_m}$$

$$\left[\frac{Y}{R_m}\right] = 1.13\,\frac{Y}{R_m} - 0.04\,\frac{X}{R_m}$$

$$\left[\frac{Z}{R_m}\right] = 1.03\,\frac{Z}{R_m}$$

en daarmede vinden wij, uitgaande van dezelfde oorspronkelijke grootheden als boven:

	Oorspronkelijk	Verbeterd	Correctie
X	+ 0″.20	+ 0″.11	— 0″.09
Y	— 2 .60	— 2 .29	+ 0 .31
Z	+ 1 .50	+ 1 .46	— 0 .04
A	274°24′	272°45′	— 1°39′
D	+ 30 0′	+ 32 32	+ 2 32

De aan te brengen correcties verschillen dus niet veel van die in het eerste geval.

Nu ook de componenten der parall. beweging merkbare correcties blijken te behoeven, zijn de boven afgeleide praecessieverbeteringen niet meer geheel juist, doch hare fouten zijn van dezelfde orde als andere onvermijdelijke onnauwkeurigheden der berekening.

Als uitkomst van ons onderzoek is dus gebleken dat het bij onderzoekingen omtrent praecessie en systematische E.B. noodig is op de afhankelijkheid der gemiddelde afstanden van de galactische

breedte acht te slaan; noch op de praecessieconstante, noch op de parallactische E. B. blijkt haar invloed te mogen verwaarloosd worden.

Door het in rekening brengen van dien invloed gelukt het ook NEWCOMB's uitkomsten voor de praecessieconstante volgens A.R.- en declinatie-waarnemingen met elkander in bevredigende overeenstemming te brengen. Vooralsnog is het dus niet noodig, zooals door HOUGH en HALM gedaan is, van eene nieuwe definitie der praecessie uit te gaan, waarbij men deze niet zou moeten bepalen ten opzichte van het geheel der sterren, doch ten opzichte van het gemiddelde der, in verschillende streken als van ongelijke machtigheid beschouwde, twee sterstroomen, eene methode waaraan buitendien, naar het voorkomt, groote bezwaren verbonden zijn.

Daarmede wil natuurlijk niet gezegd zijn, dat wij er nu op zouden kunnen vertrouwen, dat de praecessie ten opzichte van een groot stercomplex bepaald ons de juiste *mechanische praecessie* zal geven. Om daaromtrent meer licht te verspreiden zullen nog vele uitgebreide onderzoekingen noodig zijn, waarbij ook acht moet geslagen worden op algemeene rotaties in ons stersysteem, zooals dit het eerst door SCHÖNFELD is voorgesteld. Diergelijke rotatietermen reeds nu in onze berekeningen op te nemen scheen echter te vroeg te zijn.

Natuurkunde. De heer LORENTZ doet eene mededeeling namens Dr. W. J. DE HAAS: *„Verdere proeven over het in een magneet aanwezige moment van hoeveelheid van beweging"*.

(Mede aangeboden door den Heer H. KAMERLINGH ONNES).

Inleiding. Uit eene vorige mededeeling over dit onderwerp [1]) is gebleken dat de bepaling van het teeken van het effect als mislukt moest beschouwd worden. Wettigde dit reeds een hernieuwd onderzoek, in de beteekenis van het waargenomen verschijnsel voor de electronentheorie en voor onze kennis omtrent den aard van het magnetisme lag evenzeer een reden om eene bepaling volgens eene nieuwe methode te beproeven. De gecompliceerdheid der verschijnselen bij het eerste onderzoek maakte een elegantere methode gewenscht, die door eliminatie van een deel der foutenbronnen de eerst gevolgde wijze van waarnemen in overzichtelijkheid en overtuigingskracht zou kunnen overtreffen.

Het is mij gelukt het effect, dat ik gaarne het EINSTEIN-effect wil

[1]) A. EINSTEIN en W. J. DE HAAS. Kon. Akad. Amsterdam XXIII, blz. 1449, April 1915.

noemen, scherp te scheiden van de bijverschijnselen. Eene nauwkeurige quantitatieve bepaling heb ik mij ook bij dit tweede onderzoek niet ten doel gesteld. Vermeld dient te worden dat evenwel de quantitatieve overeenstemming tusschen experiment en theorie bevredigend is, terwijl tevens de weg gebaand is voor een latere nauwkeurige bepaling van $\frac{e}{m}$ in magneten.

§ 1. *Principe der nieuwe methode.*

Bij de vroeger gevolgde methode werd een ijzeren staafje, dat torsietrillingen kon uitvoeren, gebracht in een wisselend magnetisch veld van ongeveer dezelfde frequentie als de eigen trillingen van het staafje.

Uit de amplitudo die het staafje verkreeg werd het aanwezig moment van hoeveelheid van beweging berekend. Zooals wij gezien hebben bestonden de storende effecten in:

1°. de werking van het statische aardveld op wisselende horizontale componenten van het magnetisme in het staafje;

2°. de werking van het wisselende veld van den klos op horizontale componenten van statisch magnetisme in het staafje;

3°. de onderlinge werking van de horizontale ontbondenen van het wisselend veld van den klos en de wisselende magnetisatie van het staafje.

Omtrent effect 3 hadden wij reeds opgemerkt dat hierdoor geene storing te verwachten is, daar dit effect de dubbele frequentie van het gezochte heeft. Echter heeft men wel te bedenken dat zoodra de wisselstroommachine b.v. een onsymmetrischen sinusoidalen stroom levert, ook dit effect te voorschijn zal komen; reeds eene kleine onsymmetrie zal de sterkte van het resteerende bedrag van het (niet volslagen) gecompenseerde aardveld bereiken. De onsymmetrische storing kan aanleiding geven tot een storend effect van de periode der eigen frequentie van het staafje.

De nieuwe methode nu heeft tot hoofdkenmerken:

1°. eene zeer langzame resonantie, die het mogelijk maakt het phaseverschil tusschen oorzaak en gevolg te bestudeeren;

2°. eene volkomene eliminatie der foutenbronnen 2 en 3. Het ijzeren staafje wordt namelijk niet in het magnetisch veld van een stilstaanden klos geplaatst, doch het draadklosje op het staafje gewikkeld. Daar nu actie en reactie zich in één vast lichaam afspelen, is de foutenbron 2 en de mogelijke 3 volkomen verwijderd. Wij kunnen derhalve onze aandacht uitsluitend op de werkingen van het magnetisch veld der aarde vestigen.

§ 2. *Beschrijving van het toestel.*

In fig. 1 is het toestel ten ruwste geschetst. De verhoudingen zijn niet juist weergegeven. S is het weekijzeren staafje. Lengte 23 cm, dikte 3 mm. Het is over eene lengte van 21.5 cm bewikkeld met 0.08 mm dik emaildraad van de A. E. G. De weerstand van de geheele bewikkeling, vermeerderd met den weerstand van de stroomtoevoerdraden p, q is 320 Ω. De stroomtoevoerdraden p en q zijn zilveren haardraden van HARTMANN en BRAUN, 0.015 mm dik; zij hebben geen invloed op de torsie van den ophangdraad r, zooals vóórexperimenten bewezen. Draad r is bevestigd aan een draaischijf k, die het mogelijk maakt het staafje om zijn verticale as over een hoek van 360° te draaien. Ter zijde van het staafje is een slinger afgebeeld, bestaande uit een met lood bezwaarden ivoren bal I, opgehangen aan een staaldraad dr van iets minder dan een meter lengte en een dikte van 0.3 mm. Ophangpunt g.

Slingert I, dan maakt de staaldraad beurtelings contact met

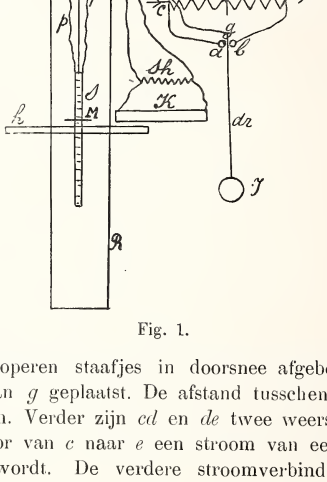


Fig. 1.

a en b, twee koperen staafjes in doorsnee afgebeeld en ongeveer 16 cm lager dan g geplaatst. De afstand tusschen a en b bedroeg ongeveer 0.6 mm. Verder zijn cd en de twee weerstanden, ieder van 67.5 Ω, waardoor van c naar e een stroom van een accumulatorenbatterij geleid wordt. De verdere stroomverbindingen zijn uit de figuur duidelijk.

Maakt dr met a contact, dan gaat de stroom over c,a,g,j,q, klosje, p, i, d naar e; maakt daarentegen dr met b contact, dan loopt de

stroom over d,i,p, klosje, q,j,g,b naar e, dus in tegenstelde richting om het staafje S. Is de slinger in beweging, dan wordt derhalve het staafje S synchroon met den slinger omgemagnetiseerd. Het potentiaalverschil tusschen c en d, d en e is zoo gekozen dat om S een stroom loopt, die het staafje eene voldoende magnetisatie geeft.

De waarneming der torsiebeweging van het staafje geschiedde met kijker en schaal.

Een galvanometerspiegeltje (in de figuur niet geteekend) was daartoe tegen de windingen van het staafje S aangebracht.

§ 3. *Compensatie van het veld der aarde.*

Van hoeveel belang het is hieraan groote zorg te besteden blijkt uit de volgende overweging. Als de richting der magnetisatie 3′ à 4′ van de verticaal afwijkt, wat licht kan gebeuren, daar de ophanging niet volkomen centrisch is en de draadwindingen niet geheel gelijkmatig zijn aangebracht [1]), dan is de horizontale component het 1000ste gedeelte der verticale magnetisatie. Was het aardveld niet gecompenseerd en stond de bedoelde horizontale component loodrecht op den magnetischen meridiaan, dan zouden bij den bij de proeven voorkomenden schommeltijd, de schommelingen die uit de genoemde oorzaak voortvloeien 130 maal grootere amplitudo hebben dan die, welke wij wenschen waar te nemen.

We zullen nu beschrijven op welke wijze eene redelijke compensatie van het veld der aarde bereikt werd. Het compensatie-probleem is hetzelfde als bij een gevoeligen galvanometer, met dien verstande evenwel dat gecompenseerd moet worden over de geheele lengte van het ijzeren staafje, vermeerderd met de lengte der stroomtoevoerdraden p en q. In een ruimte breed 5 à 6 mm en lang 35 à 40 cm moest het aardveld opgeheven worden.

Om een oordeel te vormen in hoeverre dit doel bereikt was, werd een hulpinstrument geconstrueerd, dat het mogelijk maakte een licht galvanometerspiegeltje met een paar daaraan bevestigde sterke magneetjes van een veer van Wolframstaal (de magneetjes waren ongeveer 5 mm lang) aan een spinragdraad, juist in de ruimte waar gecompenseerd moest worden op en neer te laten. De spinragdraad was zoo dun dat het spiegeltje feitelijk torsieloos opgehangen was en daar derhalve het aardmagnetische koppel het eenige werkende was kon men uit den slingertijd gemakkelijk afleiden hoeverre het aardmagnetische veld gecompenseerd was. Het gelukte bij een slingertijd van 0.8 seconde in het magnetische veld der

[1]) Aan nauwkeurige constructie in deze beide opzichten zou bij een herhaling van het onderzoek meer zorg moeten worden besteed, dan nu mogelijk was.

aarde, de slingertijden over de geheele lengte van het staafje en de stroomtoevoerdraden op te drijven tot 10 à 20 seconden. Derhalve was het veld der aarde tot op 1 à $^1/_4$ % gecompenseerd. Over de voor de compensatie dienende inrichting zal ik slechts kort zijn. R en h in fig. 1 zijn resp. een raam en een hoepel met koperdraad bewikkeld. Deze windingen werden door een stroom doorloopen, die door eene accumulatorenbatterij geleverd werd.

Het juiste regelen der stroomsterkte geschiedde met behulp van weerstandsbanken met nevensluiting voor de fijnere regeling.

Nadat op deze wijze het grootste gedeelte van het veld der aarde gecompenseerd was, werd het overblijvende gedeelte op de volgende manier weggenomen:

Op een 3-tal meters afstand werd een tamelijk groote permanente magneet geplaatst ter hoogte van het midden van het staafje S. Deze magneet werd zoo lang in het horizontale vlak waarin hij gelegen was gedraaid, tot het hulpapparaat een slingertijd van 20 seconden bereikt had; hiermede was de compensatie ter plaatse van het midden van het staafje bereikt. Evenwel was de compensatie aan de einden van het staafje niet tegelijkertijd bereikt met de compensatie in het midden.

Het was dus noodig, de compensatie aan de uiteinden nog verder te verbeteren en wel zonder de in het midden verkregen compensatie te storen. Te dien einde werden verticaal boven en beneden het staafje (in de figuur niet geteekend) in horizontale richting permanente magneetjes van gelijk moment aangebracht. Deze magneten waren draaibaar om een verticale as en verschuifbaar in verticale richting. Om te zorgen dat hunne magnetische momenten werkelijk onderling gelijk waren, waren ze gemaakt uit tot bundeltjes vereenigde stukken van een geharde en gemagnetiseerde breinaald. Door het aantal stukken gelijk te nemen evenals hunne grootte, verkreeg men gelijkwaardige magneten.

§ 4. *Compenseerend wisselend veld.*

Intusschen was de compensatie die op deze wijze verkregen kon worden en die we met I zullen aanduiden, niet voldoende om de bron van fouten waarop wij wezen voldoende te elimineeren, en het gezochte zwakke effect te voorschijn te doen komen.

Om het „overblijvende" veld, zooals het in het vervolg genoemd zal worden, onschadelijk te maken, bediende ik mij van den volgenden kunstgreep (II). Aan het ijzerstaafje S werd in horizontale richting een klein magneetje M (gemagnetiseerd stuk horlogeveer) bevestigd en een horizontaal geplaatste draadklos (de „compensee-

rende klos") K werd met de as langs eene op dat magneetje gerichte en ongeveer loodrecht daarop staande lijn geplaatst. Die klos kon in de richting der lengte verschoven worden. Hij werd door denzelfden stroom doorloopen, die door de windingen geleid werd. Het is duidelijk, dat nu bij geschikte schakeling en bij geschikt gekozen afstand van den compenseerenden klos kan bereikt worden, dat steeds het wisselend koppel waarmee hij op het dwarsmagneetje werkt, het koppel door het overblijvende veld op de wisselende horizontale magnetisatie van het staafje uitgeoefend, opheft. Om dit te bereiken kon niet alleen de klos worden verschoven, maar was bovendien een nevensluiting Sh van regelbaren weerstand aangebracht, zoodat slechts een grooter of kleiner deel van den geheelen stroom door den compenseerenden klos ging.

Wegens de kleine veranderingen van het aardveld, die tot betrekkelijk groote veranderingen van het overblijvende veld aanleiding geven, moest aan de compensatie II steeds veranderd worden. Zij kon echter lang genoeg constant worden gelaten om de waarneming van het gezochte verschijnsel mogelijk te maken.

Bij de laatste proeven bleek het noodig, daar de compenseerende klos niet dicht genoeg bij de staaf gebracht kon worden, er een ijzeren staaf in te leggen.

§ 5. *De verschillende effecten.*

Wij zullen hier het gezochte effect het *eerste*, en het effect dat te wijten is aan de werking van het overblijvende veld op de horizontale magnetisatie van het staafje, vereenigd met die van den compenseerenden klos op het dwarsmagneetje, het *tweede* effect noemen.

Er is nu echter nog een *derde* effect, dat evenals het eerste in afwisselend gerichte stooten bestaat, die op het staafje werken op de oogenblikken waarop de stroomrichting wordt omgekeerd. Wanneer namelijk de draad van den slinger den een van de beide koperdraden a en b verlaat, verloopt er een zekere tijd voor hij met den anderen daarvan contact maakt. Gedurende dat tijdsverloop τ is er geen stroom in den toestel. Het opgehangen staafje heeft zijn remanente magnetisme, dat evenals de magnetisatie vóór het verbreken van den stroom een horizontale component heeft, en op deze werkt het overblijvende veld, een invloed, die niet op de met II bedoelde wijze wordt opgeheven, omdat de compenseerende klos in den tijd τ zonder stroom is. Wij zullen dit het *derde* effect a noemen.

Daarbij komt nu echter nog een *derde* effect b, waarvan de

richting zonder verder onderzoek moeilijk kan worden aangegeven; zij kan zoowel met die van het effect 3α overeenkomen als tegengesteld daaraan zijn.

De magnetisatie van het ijzer doorloopt namelijk telkens bij het

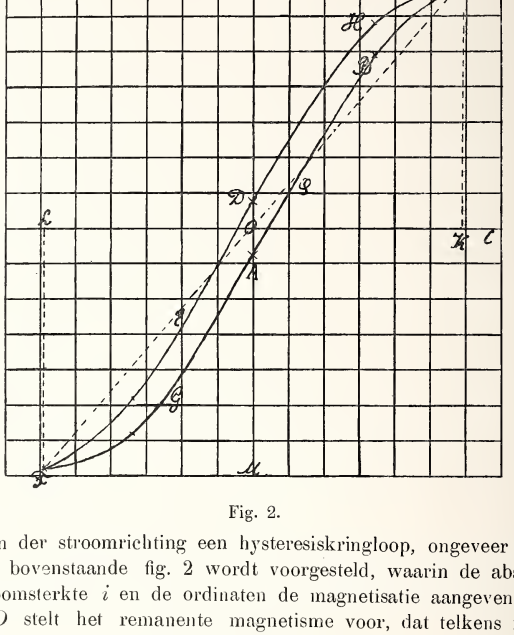


Fig. 2.

wisselen der stroomrichting een hysteresiskringloop, ongeveer zooals die in bovenstaande fig. 2 wordt voorgesteld, waarin de abscissen de stroomsterkte i en de ordinaten de magnetisatie aangeven; OA of OD stelt het remanente magnetisme voor, dat telkens na het verbreken van den stroom overblijft.

(Wij merken hierbij op, dat, indien de geteekende figuur op het geheele magnetische moment betrekking heeft, daaruit het horizontale magnetische moment, waarop het overblijvende veld werkt, door vermenigvuldiging met zekeren constanten factor zal kunnen gevonden worden).

Het is nu gemakkelijk in te zien dat, zoo de compensatie II geheel bereikt is, in den tijd τ', waarin de magnetisatie de stukken ABC of DEF doorloopt,[1]) de door het overblijvende veld uitgeoe-

[1]) Wij mogen ons nl. voorstellen dat het verbreken van den stroom en dus de door FGA of CHD voorgestelde verandering in uiterst korten tijd plaats heeft,

fende krachten volkomen zouden worden opgeheven, als de magnetisatie de rechte lijn OC volgde. Immers, dan zou zij evenredig met i toenemen en dus zouden ook de werking van het overblijvende veld op het magnetische moment van het staafje en de werking van den stroom in den compenseerenden klos op het dwarsmagneetje evenredig aan elkaar veranderen. Zij zouden elkaar steeds opheffen, omdat zij dat ten slotte, als de waarden OK en KC bereikt zijn, doen.

In werkelijkheid bestaat echter gedurende den tijd τ' niet de magnetisatie M' die door de rechte lijn OC, maar de magnetisatie M die door de kromme lijn ABC wordt voorgesteld; de werking van het overblijvende veld op de magnetisatie $M-M'$ blijft dus bestaan. Die werking geeft aanleiding tot een stoot, die met $(\overline{M-M'})\ \tau'$ evenredig is, als $\overline{M-M'}$ de gemiddelde waarde van het verschil gedurende het tijdsverloop τ' voorstelt. Overwegen de negatieve waarden van $M-M'$, die men tusschen O en Q vindt, over de positieve, die tusschen Q en C voorkomen, dan zal het gemiddelde verschil $M-M'$ dezelfde richting hebben als de remanente magnetisatie OA die een oogenblik vroeger bestond en die tot effect $3a$ aanleiding gaf. In dit geval hebben dus de effecten $3a$ en $3b$ hetzelfde teeken. In het in de figuur onderstelde geval leggen de positieve waarden van $M-M'$ meer gewicht in de schaal dan de negatieve en zijn de beide effecten $3a$ en $3b$ van tegengesteld teeken.[1] [2])

---

zoo kort, dat de in dien tijd op het ijzer werkende krachten geen noemenswaarden invloed op zijne beweging kunnen hebben. Hij is te verwaarloozen ten opzichte van den tijd τ', die noodig is voor de veranderingen ABC of DEF, welke plaats hebben nadat gedurende het boven beschouwde tijdsinterval τ de remanente magnetisatie OA of OD is blijven bestaan. Na het sluiten van den stroom duurt het nl. wegens de zelf-inductie een merkbaren tijd τ' vóór de stroom de volle sterkte i_1 (OK of OL) en het magnetisch moment de daarbij behoorende grootte M_1 (KC of LF) heeft bereikt.

[1]) Wij merken hierbij nog op dat een effect $3b$ van dezelfde richting als $3a$ aan dit laatste zou voorafgaan, als het verdwijnen van den stroom een merkbaren tijd vorderde. Dit volgt uit de omstandigheid, dat de tak FGA overal beneden de rechte lijn FO ligt.

[2]) Men zou $(\overline{M-M'})\ \tau'$ of $\int (M-M')\ dt$ over den tijd τ' kunnen berekenen, als men niet alleen de in de figuur voorgestelde verandering van M met i kende, maar ook voor elke waarde van i het aantal inductie-lijnen N, dat door de windingen omvat wordt en dat door een dergelijken kring als de in de figuur geteekende zou kunnen worden voorgesteld. Men heeft nl., als r de weerstand in de keten is en E de electromotorische kracht

$$ri = E - \frac{dN}{dt},$$

of, daar

Daar het wenschelijk is het derde effect zoo klein mogelijk te maken werd de proef zoo ingericht, dat de tijd τ kort was. Daartoe diende de slinger. Om den tijd τ, zij het dan ook ruw te meten, werden de draden a en b met elkaar verbonden, zoodat een en dezelfde geleiding zoowel door het contact van den staaldraad met a als door dat met b gesloten werd. De bedoelde geleiding werd in een der takken van een brug van Wheatstone opgenomen. Liet men nu, nadat de weerstanden daarin goed geregeld waren, den slinger van den eenen uitersten stand naar den anderen gaan, dan werd gedurende den tijd τ de galvanometer doorloopen door den stroom, die het gevolg is van het verbreken van den bedoelden tak. Uit den plotselingen uitslag kan de duur van den tijd τ worden afgeleid. De uitkomst was $\tau = \frac{1}{80}$ sec. ongeveer.

§ 6. *Phase der effecten.*

Wij zullen nu de *phase* der verschillende effecten nader beschouwen. Daarbij bedienen wij ons van fig. 3, waarin, van boven gezien, C het ijzerstaafje voorstelt, AB het daaraan bevestigde magneetje, E den spiegel, K den compenseerenden klos, L den kijker en S de schaal. De door de pijl aangegeven draaiingsrichting noemen wij de positieve; daaraan beantwoordt een verplaatsing van den kruisdraad over het schaalbeeld naar de door + aangegeven zijde. Met positieve omkeering van den stroom bedoelen wij die, waarbij aan het boveneinde van het staafje een noordpool ontstaat; men kan, als alles opgesteld

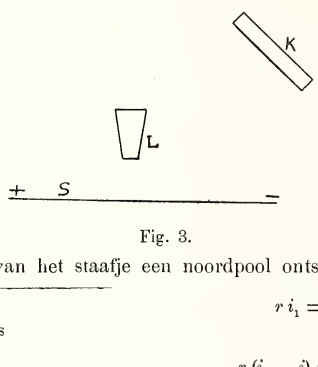


Fig. 3.

---

is

$$r\,i_1 = E$$

$$r\,(i_1 - i) = \frac{dN}{dt}.$$

Voor $\int (M - M')\,dt$ kan men dus schrijven

$$\frac{1}{r}\int \frac{M - M'}{i_1 - i}\,dN,$$

waarvan de waarde aan voldoend nauwkeurige graphische voorstellingen ontleend zou kunnen worden.

is, gemakkelijk vaststellen bij welke bewegingsrichting van den slinger zulk een positieve omkeering plaats heeft.

De stroomen van Ampère die bij een positieve omkeering ontstaan, hebben een richting tegengesteld aan de pijl; bestaan die stroomen in het rondloopen van negatieve electronen, dan heeft dus het moment der hoeveelheid van beweging, anders gezegd het impulsmoment, dat bij het omkeeren ontstaat, de richting van de pijl. Het op de staaf werkende koppel moet daaraan tegengesteld zijn en wij kunnen dus besluiten: Bij de positieve omkeering bestaat het eerste effect in een stoot in negatieve richting. Natuurlijk zou de stoot in positieve richting zijn, als men met rondloopende positieve electronen te doen had.

Wij merken hierbij nog op dat het gezochte effect eigenlijk uit twee gelijk gerichte stooten bestaat, waarvan de eerste (verbreken van den stroom) aan het begin van den tijd τ plaats heeft en de andere (sluiten van den stroom) aan het einde daarvan begint en zich over den tijd τ' uitstrekt. Wegens den korten duur van τ en τ' kan men zeggen, dat die beide stooten tot één samenvallen. Ook moet worden opgemerkt, dat met het oog op den tijd τ' gedurende welken het effect $3b$ bestaat, pogingen om den tijd τ nog korter te maken, weinig zin zouden hebben.

Rekent men den tijd van af een oogenblik, waarop een positieve omkeering plaats heeft, dan kan het koppel dat op de staaf werkt, wat het eerste effect betreft, worden voorgesteld door een lijn als in fig. 4, waarbij de breedte van elk der spitsen zeer klein is in vergelijking met den halven schommeltijd ($\frac{1}{2}T$) van den slinger. Ont-

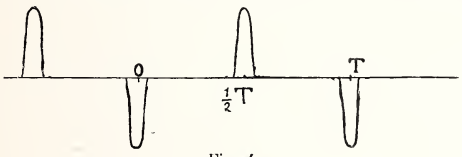


Fig. 4.

wikkelt men dat koppel in een reeks van Fourier, dan is de eerste term, waartoe wij ons kunnen bepalen (daar alleen deze door resonantie versterkt wordt)

$$-4\frac{S}{T}\cos 2\pi\frac{t}{T},$$

waarin S de grootte van den koppelstoot voorstelt, die bij één omkeering op de staaf werkt.

Het derde effect ($3a$ en $3b$ samengenomen) wordt eveneens door

een term met $cos\ 2\pi \frac{t}{T}$ voorgesteld, waarbij de amplitudo hetzelfde of het tegengestelde teeken als die van de zooeven aangegeven uitdrukking kan hebben. Ook de effecten (1, 3) te zamen kunnen door een uitdrukking van den vorm

$$p\ cos\ 2\pi \frac{t}{T} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (\alpha)$$

worden voorgesteld.

Wat het tweede effect betreft, kunnen wij het koppel dat op de staaf werkt (het koppel dat de compenseerende klos op den magneet uitoefent eronder begrepen) voorstellen door fig. 5, waarin h zoowel positief als negatief kan zijn. Dit geeft bij reeksontwikkeling aanleiding tot een uitdrukking van den vorm

$$q\ sin\ 2\pi \frac{t}{T} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (\beta)$$

met positieve of negatieve amplitudo q.

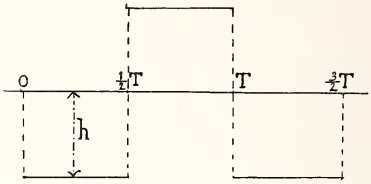


Fig. 5.

Het tweede effect verschilt dus steeds een kwart trillingstijd in phase van het effect (1, 3).

Bestaan zij alle, dan kan men (α) en (β) tot één wisselend koppel, dat het meetrillen bepaalt, samenstellen. De amplitudo daarvan is $\sqrt{p^2 + q^2}$, terwijl de phase tusschen die van (1, 3) en van 2 komt te liggen.

Men kan hiervan gebruik maken om de effecten (1, 3) en 2 van elkander te scheiden. Als men n.l. bij de compensatie II meer en meer tot den geschikten stand van den klos K nadert, wordt q en daarmede de amplitudo $\sqrt{p^2 + q^2}$ steeds kleiner. Wordt de geschikte stand overschreden, dan zal $\sqrt{p^2 + q^2}$ weer toenemen (het meetrillen in het 2e effect wordt nu veroorzaakt door de werking van den compenseerenden klos op het magneetje, welke werking die van het overblijvende veld op de staaf overtreft). Gelukt het een minimum van meetrillen te bereiken, dan zal het effect (1,3) vrij van 2 zijn en dat dit werkelijk het geval is, zal door de phase van het ver-

schijnsel bevestigd worden. Van af het begin, toen het tweede effect overwoog, tot aan het minimum, als het verdwenen is, moet de phase met een kwart schommeltijd zijn veranderd.

Om nu verder de effecten 1 en 3 (a, b) van elkaar te scheiden, kan men de ophanginrichting van het staafje 180° in azimuth doen veranderen. Bij denzelfden magnetisatietoestand van het staafje zal dan het koppel dat het van het overblijvende veld ondervindt van teeken wisselen en hetzelfde geldt van de werking van den compenseerenden klos op het aan de staaf gehechte magneetje, als men den stroom in den klos hetzelfde laat blijven. De compensatie, wanneer zij eerst gelukt was, blijft dus bestaan. Maar men ziet gemakkelijk, dat zoowel het effect $3a$ als $3b$ zijn omgekeerd. Zoowel het remanente magnetisme (OA in fig. 2) als het verschil $M—M'$ (wij bedoelen de horizontale componenten ervan) zijn 180° gedraaid, terwijl het overblijvende veld hetzelfde is gebleven.

Het spreekt vanzelf, dat bij de azimuthverandering aan het eerste effect 1 niets wordt veranderd. Men heeft het dus in zijn macht de effecten 1 en 3 (a, b) elkaar te laten versterken of tegenwerken.[1])

Men kan, wat 1 en $3a$ betreft, zich er vooraf van overtuigen, welk geval zich zal voordoen. Daartoe heeft men slechts te letten op de richting van de afwijking die verkregen wordt, wanneer de stroom die bij een positieve omkeering ontstaat, door de windingen van den compenseerenden klos alleen, en niet door die van het staafje geleid wordt.

Stel bv. dat die afwijking naar de positieve zijde is. Dan had het koppel door den compenseerenden klos op het magneetje AB uitgeoefend, bij de stroomrichting die aan de positieve omkeering voorafging de negatieve richting. Maar dat koppel diende om de werking van het overblijvende veld op het magnetisme van het staafje op te heffen. Die werking was dus in de positieve richting, en dienzelfden zin zal de werking van het overblijvende veld op het bij de positieve omkeering bestaande remanente magnetisme hebben. Effect $3a$ is dus tegengesteld aan effect 1 gericht.

§ 7. *Beschrijving der proeven.* Nadat bij een aantal voorloopige

[1]) In werkelijkheid werd bij het omdraaien zooveel aan het toestel veranderd, dat men opnieuw moest compenseeren. Dit was o.a. hieraan te wijten, dat de afstand van het magneetje AB tot den klos K een weinig veranderde. Dit doet echter geen afbreuk aan het omtrent de teekenverandering van het effect 3 (a b) gezegde, waarop het hier alleen aankomt.

waarnemingen, waarbij verschillende wijzigingen van de toestellen beproefd werden, wel duidelijke aanwijzingen van het gezochte effect maar toch geene geheel bevredigende uitkomsten verkregen werden, gelukte het eindelijk een reeks waarnemingen te doen, die het gezochte verschijnsel duidelijk te voorschijn deden komen. Althans schijnen mij de uitkomsten die ik hieronder laat volgen, moeilijk op eene andere wijze verklaard te kunnen worden. Tot mijn leedwezen konden deze waarnemingen niet worden herhaald, daar zij gedaan werden op den laatsten dag dien ik aan het onderzoek kon besteden.

De slingertijd van den slinger werd bepaald op 1.912 seconde, die van het staafje op 1.856 seconde. De demping van het staafje was zoo groot dat in 39 halve schommelingen de amplitudo tot de helft daalde, terwijl het traagheidsmoment door middel van een bekend hulptraagheidsmoment bepaald werd op 0.815 gr.cm^2.

De bewegingsvergelijking van het staafje voor vrije trillingen luidt

$$\frac{d^2x}{dt^2} = -n_0{}^2 x - g\frac{dx}{dt},$$

waarin x de uitwijkingshoek is, en g de wrijvingscoëfficient gedeeld door het traagheidsmoment, terwijl n_0 de frequentie van de vrije trillingen voorstelt, zooals zij bij afwezigheid van demping zou zijn. Aan deze vergelijking voldoet

$$x = C\, e^{-\frac{1}{2}gt} \cos 2\pi \frac{t}{T_0},$$

als

$$T_0 = \frac{2\pi}{\sqrt{n_0{}^2 - \frac{1}{4}g^2}}$$

is.

Stel dat, met de frequentie n van den slinger, een uitwendige kracht werkt, die een versnelling $-a \cos nt$ geeft. De gedwongen trillingen worden dan bepaald door de vergelijking

$$\frac{d^2x}{dt^2} = -n_0{}^2 x - g\frac{dx}{dt} - a\cos nt\ ^1).$$

De oplossing hiervan is

$$x = \frac{a}{q}\cos(nt + \varphi), \quad \ldots\ldots\ldots \quad (\gamma)$$

als

$$n^2 - n_0{}^2 = q\cos\varphi, \quad ng = q\sin\varphi$$

is.

---

1) Men kan in deze vergelijking x, $\frac{dx}{dt}$ enz. opvatten als draaiingshoek, hoeksnelheid enz., maar ook als verplaatsing, snelheid enz. op de schaal.

Hieruit volgt

$$\varphi = 11°$$

en

$$\frac{1}{q} = \frac{1}{\sqrt{(n^2 - n_0^2)^2 + n^2 g^2}} = 1.48.$$

Wanneer dus een oorzaak werkt, die een met de frequentie n wisselende versnelling geeft, dan moet men de amplitudo van deze versnelling met 1.48 vermenigvuldigen om de amplitudo der gedwongen trilling te verkrijgen. [1])

Wordt nu de versnelling voorgesteld door de lijn van fig. 4, zoodat het oppervlak van een der spitsen de bij een stoot verkregen snelheid S voorstelt, dan is bij ontbinding naar de reeks van FOURIER de amplitudo a van den eersten term $a = \frac{4S}{T}$ en dus de amplitudo van de gedwongen trilling

$$1{,}48 \cdot \frac{4S}{T} = 3\,19\ S \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (\sigma)$$

Wij kunnen hiervan gebruik maken om de mate van versterking door resonantie te bepalen. Wordt aan het stilstaande staafje plotseling op den tijd 0 een snelheid S gegeven, dan is de eerste uitslag (wij kunnen hierbij wel van de demping afzien)

$$\frac{T_0}{2\pi} S = \frac{1{,}912}{2\pi} S = 0{,}30\ S$$

Het effect wordt dus ruim 10 maal versterkt.

Ik had te doen met het geval van resonantie onder den invloed van uitwendige krachten die *sneller* wisselen dan aan de eigen frequentie beantwoordt. Wat de phase van het meetrillen betreft mocht worden aangenomen, dat zij zoo is als zij bij afwezigheid der demping of, bij aanwezigheid daarvan, op grooten afstand van de frequentiegelijkheid zou zijn. De boven voor q gevonden waarde leert nl., dat de fout die men daarbij begaat ongeveer 11°, d. i. minder dan $\frac{1}{30}\ T$ bedraagt.

De wijze, waarop de phase bepaald werd, was echter niet zoo nauwkeurig, dat een verschil van deze grootte kon worden waargenomen. Terwijl ik nl. de schommelingen van den kruisdraad over de schaal volgde, lette een tweede waarnemer op den slinger en

[1]) Als men van de demping geheel afziet, heeft men

$$\frac{1}{q} = \frac{1}{n^2 - n_0^2} = \frac{1}{4\pi^2\left(\frac{1}{T^2} - \frac{1}{T_0^2}\right)} = 1.51.$$

De demping heeft dus op den amplitudofactor een invloed van een paar procent.

gaf een tik telkens wanneer deze in zoodanige richting den evenwichtsstand passeerde, dat een positieve stroomomkeering plaats had. Ik merkte nu op, waar op deze oogenblikken de draad stond en naar welke zijde hij zich bewoog. Had men met het gezochte effect 1 te doen, dan moest op het oogenblik van een tik de draad in zijn uitersten stand staan en wel aan de positieve zijde.

Wij hebben nl. vroeger gezien, dat op het oogenblik van de positieve omkeering het eerste effect een stoot in negatieve richting aan het staafje geeft. Wij vonden toen voor den term in de Fourier-reeks, waar het op aan komt

$$-a\cos\frac{2\pi}{T}t$$

($a=\frac{4S}{T}$ zelf positief zijnde) en zooals de formule (γ) doet zien heeft dan, als men φ verwaarloost, x voor $t=0$ de grootste positieve waarde.

Deze uitkomst wordt trouwens door een eenvoudige redeneering bevestigd. Als een lichaam door uitwendige krachten gedwongen wordt, sneller te schommelen dan het onder den invloed der werkzame elastische kracht alleen zou doen, moet het door de uitwendige krachten naar den evenwichtsstand toe worden gedreven. Nu bestaat het gezochte effect op het oogenblik van een positieve omkeering in een stoot in negatieve richting; zal dus het staafje naar den evenwichtsstand worden gedreven, dan moet het aan den positieven kant daarvan zijn.

Zooals reeds gezegd werd, heeft het effect 3 (a, b) dezelfde of de tegengestelde phase als 1; is het laatste het geval, dan zou men, zoo het mocht overwegen, den kruisdraad op het oogenblik van een tik juist aan het negatieve einde van zijn baan zien.

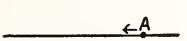
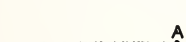
Wat het effect 2 betreft, dit verschilt een kwart trillingstijd in phase van 1; als het alleen bestaat, of overweegt, zooals steeds het geval was vóór de compensatie II werd aangebracht, dan zal de draad op het genoemde oogenblik in den evenwichtsstand zijn, zich naar den eenen of den anderen kant bewegende.

Bestaan alle effecten tegelijk, dan zal men een tusschengelegen phase hebben.

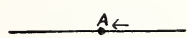
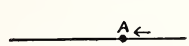
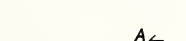
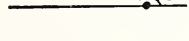
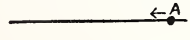
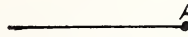
§ 8. *Laatste proeven.* Stroomsterkte in het klosje S 29.5 milliampère. Telkenmale voor het bepalen van den uitslag en de phasebepaling werd een 80- of 100-tal volle periodes gewacht opdat alle vrije trillingen uitgestorven zouden zijn en het staafje alleen zijn gedwongen trilling uitvoerde.

De effecten 1 en 3a hadden eerst dezelfde richting. Terwijl de ampli-

tudo vóór het in werking stellen van den compensatieklos K verscheidene meters bedroeg, kon men die met behulp van de compensatie II tot enkele centimeters verkleinen. Telkens de compensatie veranderend, deed ik een aantal bepalingen, waarvan enkele hieronder zijn weergegeven. De rechte lijnen stellen den afstand voor, over welken de kruisdraad op de schaal heen en weer gaat, waarbij de *positieve* zijde *rechts* ligt. Naast elke lijn staat de lengte in cm. Bij A is telkens voor het oogenblik van een tik de stand van den draad en de richting waarin hij zich beweegt aangegeven.

		Uitslag.
I		5 cm.
II		3 „
III		2 à 2.5 „
IV		2.2 „
V		4 „

Azimuth van het staafje 180° veranderd. De effecten 1 en 3a zijn nu tegengesteld.

VI		15 cm.
VII		10.5 „
VIII		9 „
IX		6.5 „
X		4 „
XI		3 „
XII		0.7 „
XIII		5 „

§ 9. *Gevolgtrekkingen en opmerkingen.*

1. De opeenvolging der phasen in de verschillende figuren I—V en evenzoo VI—XIII beantwoordt aan het bovengezegde; tegelijk met het minimum der amplitudo wordt de phase bereikt, waarbij op het beschouwde oogenblik de draad in den uitersten stand staat; naarmate men verder van het minimum is, nadert de phase meer en meer tot die van effect 2.

2. De verandering in phase, die men bij den doorgang door het minimum waarneemt (II en IV, XI en XIII) is hieraan te wijten, dat men met de compensatie II het doel heeft voorbijgestreefd. Het effect 2 is, na eerst verdwenen te zijn, met tegengestelde phase weer te voorschijn gekomen. Eerst bestond het in de werking van het overblijvende veld op de horizontale component der magnetisatie, later in de tegengesteld gerichte werking van den compenseerenden klos op het aan de staaf gehechte magneetstaafje.

3. Daar bij de proeven III en XII een minimum bereikt is en tevens de phase van het effect 1 bestaat, terwijl in één van die gevallen het effect 3 de tegengestelde phase moet gehad hebben, mogen wij tot het bestaan van het gezochte effect besluiten. Daar bij XII een kleinere schommeling (0.7 cm) werd waargenomen dan bij III, moet het proef III zijn geweest, waarbij $3a$, b en 1 dezelfde phase hadden. Dus moet het geheele effect $3a$, b dezelfde phase hebben gehad als $3a$ alleen.

4. Voor den afstand waarover bij het minimum de draad heen en weer ging, mogen wij vóór de azimuthverandering stellen 2 cm (zie proef III en IV), na de azimuthverandering 0.7 cm. Het eerste beantwoordt aan het eerste effect vermeerderd met het derde, het laatste aan het verschil van deze beide effecten. Wij kunnen dus voor het eerste effect de halve som der gemeten afstanden, d. i. 1.4 cm stellen en voor het derde 0.6 à 0.7 cm. Natuurlijk doet ons de uitkomst 1,4 cm niet veel meer dan de orde van grootte kennen.

5. Met behulp van deze waarde van de door effect 1 op de schaal veroorzaakte uitwijking kan een schatting gemaakt worden van het magnetisch moment van het staafje.

Uit formule (δ) volgt dat de halve afstand van heen- en weergang

$$3.19\,S$$

bedraagt, wanneer S de snelheid is, door één plotselingen stoot verkregen. Hieruit vinden wij nu

$$S = \frac{0.7}{3.19} = 0.22\ ^{\mathrm{cm}}/_{\mathrm{sec}}.$$

Wegens den scheeven stand van de schaal moet dit gecorrigeerd worden op

$$S = 0.21 \text{ cm}/_{\text{sec}}.$$

Daar de afstand van den spiegel tot de schaal 315 cm bedroeg, vindt men voor de door één stoot verkregen hoeksnelheid

$$\frac{0.21}{2 \times 315} = 3.3 \times 10^{-4} \, 1/_{\text{sec}}.$$

Het traagheidsmoment van het staafje is 0.815 gr. cm², zoodat het bijbehoorende moment van hoeveelheid van beweging

$$3.3 \times 10^{-4} \times 0.815 = 2.7 \times 10^{-4}$$

bedraagt.

Daar dit verkregen wordt bij overgang der magnetisatie van $-S$ in $+S$, is het moment van hoeveelheid van beweging, dat aan de magnetisatie S beantwoordt

$$1\,35 \times 10^{-4}.$$

Dit moet [1]) gelijk zijn aan $1.13 \times 10^{-7} \times$ het magnetisch moment van het staafje. Daaruit volgt voor dit laatste

$$\frac{1.35 \times 10^{-4}}{1.13 \times 10^{-7}} = 1200 \,.$$ [2])

Experimenteel werd door een ruwe bepaling voor het moment van het staafje gevonden

$$1400 \,.$$

6. Schatting van de grootte van effect 3*a*.

Er werd waargenomen dat een stroom die niet door de windingen van den ijzercilinder, maar alleen door den compenseerenden klos en de nevensluiting daarvan geleid werd, en in het geheel (stroom in den klos + stroom in den shunt) 124.5 m.A. sterk was, een uitslag van 9.2 cm op de schaal gaf. De shunt had 30 Ω, de klos 27 Ω weerstand. In dezen stand en met die nevensluiting had de klos den vorigen avond voor de compensatie II gediend, maar toen was de stroomsterkte 29.7 m.A. geweest. *Die* stroom zou dus, op het magneetstaafje werkende, een blijvenden uitslag

$$\frac{29.7}{124.5} \times 9.2 = 2.2 \text{ cm}$$

gegeven hebben.

De grootte van het remanente magnetisme volgt uit de kromme van fig. 2. Hier is $OD : CK = 0.14$.

---

[1]) A. Einstein en W. J. de Haas, loc. cit p. 3.

[2]) Het volume van het staafje bedraagt 150 cm³. Voor de magnetisatie per volume-eenheid volgt dus uit deze berekening 800.

Dus, het remanente magnetisme bedraagt 0.14 van *CK*.

Even groot als het koppel dat den uitslag van 2.2 cm teweegbrengt is het koppel, waarmee het overblijvende veld op de (horizontale) magnetisatie werkt; en dus kan men van het koppel waarmede dat veld op het remanente magnetisme werkt zeggen, dat het, als het steeds bestond, een uitslag $0.14 \times 2.2 = 0.31$ cm zou geven.

Dit koppel kan een hoekversnelling geven, die men vindt als men den blijvenden uitslag met n_0^2 vermenigvuldigt [1]), dus op de schaal een versnelling

$$n_0^2 \times 0.31 = \frac{4\pi^2}{T_0^2} \times 0.31 = 3.3 \ {}^{\text{cm}}/_{\text{sec.}^2}.$$

Dit koppel brengt nu het effect $3a$ teweeg, terwijl het $\frac{1}{80}$ sec. werkt. Het heeft dus een plotselinge snelheidsverandering van

$$\frac{3.3}{80} = 0\ 04 \ {}^{\text{cm}}/_{\text{sec.}}$$

ten gevolge.

Daar het eerste effect bij elken stoot een snelheid 0.21 ${}^{\text{cm}}/_{\text{sec}}$ teweegbrengt, is het effect $3a$ ongeveer 5 maal zwakker dan effect 1 geweest.

7. Het verdient de aandacht, dat het verschijnsel waaruit ons besluit is getrokken hierin bestaat, dat bij voortdurende regeling der compensatie II de trilling van het meeschommelende lichaam eerst in amplitudo af-, en dan weer toeneemt, terwijl de phase, die tenslotte tegengesteld wordt aan wat zij eerst was, dus als zij eerst 0 genoemd wordt, $\frac{1}{2}T$ wordt, bij het minimum door $\frac{1}{4}T$ heengaat.

Nu zou men kunnen meenen, dat een dergelijk verloop ook zou kunnen verkregen worden door effect 2 alleen, zonder dat 1 of 3 in het spel zijn. Wanneer eerst geen stroom in den compenseerenden klos is, en die stroom dan van 0 aangroeit ver over de voor de compensatie II noodige sterkte heen, kan men zeggen, dat er eerst een trilling λ is, teweeggebracht door de werking van het overblijvende veld op het horizontale magnetisme van het staafje; daarbij komt nu een tegengesteld gerichte trilling μ, veroorzaakt door de werking van den compensatieklos op het aangehechte magneetje.

Mocht men nu aannemen, dat de trilling μ niet juist de tegengestelde phase heeft als λ maar een weinig van die tegengestelde phase verschilt, dan zal niet 0 verkregen worden, maar alleen een zeker minimum en bij dat minimum zal de phase $\frac{1}{4}T'$ van die van λ of μ verschillen.

[1]) Omdat het elastische koppel bij een uitwijking x een versnelling $n_0^2 x$ geeft (zie bewegingsvergelijking).

Hiertegen moet echter worden opgemerkt, dat de werkingen waaraan de trillingen λ en μ te wijten zijn, juist *tegengestelde* phase hebben, en wel onafhankelijk van den stand dien het magneetje en de as van den compensatieklos t. o. v. het horizontale magnetisme van den cilinder en het overblijvende veld mochten hebben.

De verschijnselen kunnen alleen hierdoor verklaard worden, dat zich bij λ en μ nog een andere trilling voegt (1 en 3), die als λ en μ elkaar opheffen, te voorschijn komt.

(Daar de zelf-inductie tengevolge heeft dat de werkingen, waaraan λ en μ te danken zijn, niet volkomen gelijktijdig beginnen, ligt *hierin* een kleine verschuiving in phase. Maar dit is juist wat wij 3*b* genoemd hebben; daarmede is dus rekening gehouden).

Dit onderzoek is verricht in het Natuurkundig Laboratorium van Teyler's Stichting te Haarlem. Gaarne grijp ik de gelegenheid aan Directeuren dier Stichting en den Curator van het Laboratorium mijn dank te betuigen voor het ter beschikking stellen van de noodige hulpmiddelen.

Voor de boekerij der Akademie worden de volgende boekgeschenken aangeboden:

1. door den Heer A. F. Holleman een exemplaar van „*Het Van t Hoff-monument te Rotterdam*";

2. door den Heer J. W. van Wijhe een exemplaar van den herdruk zijner verhandeling „*Ueber die Mesodermsegmente und die Entwickelung der Nerven des Selachierkopfes*", welke in 1883 in Deel 22 der Verhandelingen in-4° van de Akademie verscheen, doch reeds sinds eenigen tijd was uitverkocht en thans, ter gelegenheid van zijn 25-jarig ambtjubilaeum als hoogleeraar der Rijks-Universiteit te Groningen (24 Sept. 1914), in herdruk is uitgegeven door zijn leerlingen en oud-leerlingen.

De vergadering wordt gesloten.

ERRATA.

In het verslag van de gewone vergadering der Wis- en Natuurkundige Afdeeling van 29 Mei 1915, Deel 24.

Op blz. 31 voorlaatste alinea : in plaats van $\frac{l}{g} = a$ leze men $\frac{l}{2g} = a$.

Dienovereenkomstig moeten ook op blz. 32 in de 2de en 3de alinea de volgende verbeteringen worden aangebracht:

in plaats van	$a = \frac{l}{g} = 0{,}16$	leze men	$a = \frac{l}{2g} = 0{,}08$
„ „ „	1,16 cM.	„ „	1,08 cM.
„ „ „	11,6 mM.	„ „	10,8 mM.
„ „ „	1,6 „	„ „	0,8 „

In het Verslag der Vergadering van 31 October 1914:

p. 804 r. 7 van de tweede kolom van tabel III leze men 21.06 i. pl. v. 20.10^5.

In het Verslag der Vergadering van 26 Juni 1915:

p. 386 r. 9 v. b. in pl. v. „helium cryostaat" leze men „cryostaat" achter „die" lassche men in : „van heliumliquefactor en -cryostaat".

„ 388 „ 12 „ o. „ „ „ E_{ak3} leze men E_{ak3}.

„ 389 „ 14 „ b. „ „ „ warmte-afgifte leze men warmte-opname.

„ 392 „ 16 „ „ „ „ „ $F\,lims$ leze men $F\,lim$.

KONINKLIJKE AKADEMIE VAN WETENSCHAPPEN TE AMSTERDAM.

VERSLAG VAN DE GEWONE VERGADERING DER WIS- EN NATUURKUNDIGE AFDEELING VAN ZATERDAG 30 OCTOBER 1915.

DEEL XXIV.

Voorzitter: de Heer H. A. LORENTZ.
Secretaris: de Heer P. ZEEMAN.

INHOUD.

Ingekomen stukken, p 660.

Verslag van de Heeren H. A. LORENTZ, H. HAGA, W. H. JULIUS en P. ZEEMAN over de toepassing van ijzer bij beveiliging der Rijksgebouwen tegen het inslaan van den bliksem, waaromtrent door den Minister van Binnenlandsche Zaken het advies der Wis- en Natuurkundige Afdeeling is gevraagd bij zijne missive van 3 September 1915, p. 660.

H. A. LORENTZ: „De uitzetting van vaste lichamen door warmte", p. 661.

W. H. JULIUS: „Anomale dispersie en Fraunhofersche lijnen." Weerlegging van geopperde bezwaren. (1e gedeelte), p. 678.

F. A. H. SCHREINEMAKERS: „In-, mono- en divariante evenwichten", III, p. 689.

H. E. J. G. DU BOIS: „Theorie der poolarmaturen en poolklossen." II. p. 698.,

H. A. VERMEULEN: „Over den conus medullaris van huisdieren." (Aangeboden door de Heeren C. WINKLER en L. BOLK), p. 708.

F. ROELS: „Over acustische nabeelden." (Aangeboden door de Heeren H. ZWAARDEMAKER en C. WINKLER), p. 721.

A. SMITS: „Over kritische eindpunten in ternaire stelsels." III. (Aangeboden door de Heeren J. D. VAN DER WAALS en P. ZEEMAN), p. 731.

A. SMITS en C. A. LOBRY DE BRUYN: „De periodische passiviteit van ijzer." (Aangeboden dóór de Heeren J. D. VAN DER WAALS en P. ZEEMAN), p. 745. (Met 2 platen .

J. DROSTE: „Het veld van twee bolvormige rustende centra in EINSTEIN's theorie der zwaartekracht." (Aangeboden door de Heeren H. A. LORENTZ en H. KAMERLINGH ONNES), p. 749.

L. H. SIERTSEMA: „De magnetische draaiing van het polarisatievlak in titaantetrachloride.," II. (Aangeboden door de Heeren H. A. LORENTZ en H. KAMERLINGH ONNES), p. 758.

W. H. KEESOM: „Twee stellingen betreffende den tweeden viriaalcoëfficient voor harde bolvormige moleculen, die behalve botsingskrachten slechts krachten volgens COULOMB op elkaar uitoefenen, en waarvoor de totale lading aan werkend agens nul is." (Aangeboden door de Heeren H. KAMERLINGH ONNES en H. A. LORENTZ), p. 766.

J. E. VERSCHAFFELT: „De inwendige wrijving van vloeibaar gemaakte gassen. I. De schommelende draaiingsbeweging van een bol in een wrijvende vloeistof." (Aangeboden door de Heeren H. KAMERLINGH ONNES en J. P. KUENEN), p. 770.

J. E. VERSCHAFFELT: Idem II. „Over de gelijkvormigheid der schommelende bewegingen van bollen in wrijvende vloeistoffen", (Aangeboden door de Heeren H. KAMERLINGH ONNES en J. P. KUENEN), p. 790.

G. HOLST en L. HAMBURGER: „Onderzoek over het evenwicht vloeistof-damp van het stelsel argon-stikstof." (Aangeboden door de Heeren H. KAMERLINGH ONNES en J. P. KUENEN), p. 798.

E. VAN EVERDINGEN: „De voortplanting van het geluid in de atmosfeer". (Aangeboden door de Heeren J. P. VAN DER STOK en H. HAGA), p. 820. (Met 2 platen).

Aanbieding van boekgeschenken, p. 850.

Errata, p. 850.

Het Proces-verbaal der vorige vergadering wordt gelezen en goedgekeurd.

Ingekomen zijn kennisgevingen van de Heeren J. CARDINAAL en F. A. H. SCHREINEMAKERS dat zij verhinderd zijn de vergadering bij te wonen.

Verder zijn geen stukken ter behandeling ingekomen.

Natuurkunde. — De Heer P. ZEEMAN brengt, mede namens de Heeren H. A. LORENTZ, H. HAGA en W. H. JULIUS het volgende verslag uit:

Door Z. Exc. den Minister van Binnenlandsche Zaken is, bij missive van 3 Sept. 1915 n°. 2169 Afd. K. W., naar aanleiding van een gemeenschappelijk schrijven van den Rijksbouwkundige voor de gebouwen van Onderwijs, enz. en den waarnemend Architect der Rijksmuseumgebouwen, de meening der Afdeeling gevraagd omtrent de toepassing van ijzer bij beveiliging tegen het inslaan van den bliksem. De bliksemafleider-commissie der Akademie, door den Voorzitter aangewezen om rapport uit brengen, is van meening dat aan het grootere geleidingsvermogen van koper niet te veel waarde moet worden gehecht. Een even groote beveiliging tegen bliksemgevaar als door een koperen afleider kan door een ijzeren afleider verkregen worden, wanneer men daaraan een tweemaal zoo groote doorsnede geeft als voor koperen geleiders werd aanbevolen.

De commissie heeft vroeger koper aanbevolen, wegens het grootere weerstandsvermogen van dit metaal tegen oxydeerende invloeden. Bij ijzeren afleiders zal men meer zorg aan de laschplaatsen moeten besteden, door meniën of verven den afleider tegen roesten hebben te beschermen en door gedurige inspectie zich van den goeden toestand van den afleider moeten overtuigen.

In hoeverre de hierdoor ontstaande hoogere kosten opwegen tegen den minderen prijs van het materiaal is eene vraag waarover de commissie uit den aard der zaak geen oordeel kan hebben, maar die zij moet overlaten aan de beslissing van den Rijksbouwkundige voor de gebouwen van onderwijs, enz. en den Architect der Rijksmuseumgebouwen.

(Get.) H. A. LORENTZ,
H. HAGA,
W. H. JULIUS,
P. ZEEMAN.

De vergadering hecht hare goedkeuring aan de conclusie van het verslag, waarvan den Minister een afschrift zal gezonden worden met een begeleidend schrijven namens de afdeeling.

Natuurkunde. — De Heer LORENTZ doet eene mededeeling: *„De uitzetting van vaste lichamen door warmte".*

Nadat men in de theorie der soortelijke warmte het denkbeeld had uitgewerkt, dat de warmtebeweging der vaste lichamen een samenstel is van trillingen der deeltjes onder den invloed van dezelfde krachten die bij de verschijnselen der elasticiteit in het spel zijn, heeft DEBYE [1]) met goed gevolg het vraagstuk der thermische uitzetting ter hand genomen. In zijn theorie, die door M. J. M. VAN EVERDINGEN [2]) verder is uitgewerkt, wordt aangetoond dat men van dit verschijnsel op bevredigende wijze rekenschap kan geven als men in de uitdrukking voor de potentieele energie van het lichaam termen opneemt, die met betrekking tot de verplaatsingen der deeltjes van de derde orde zijn.

Het doel dezer mededeeling is te doen zien dat men de beschouwingen over de uitzetting iets eenvoudiger kan inkleeden dan de genoemde natuurkundigen het gedaan hebben.

§ 1. Laat het lichaam, dat wij isotroop of in het regulaire stelsel gekristalliseerd onderstellen, bij de temperatuur T en onder een aan alle zijden even grooten uitwendigen druk p het volume v innemen; zij S het oppervlak. Wij kunnen ons dan voorstellen dat vooreerst alle in dit oppervlak liggende deeltjes, d. w. z. alle waarop die druk werkt, in de standen waarom zij trillen worden vastgehouden, en dat vervolgens ook aan de inwendige deeltjes alle warmtebeweging wordt ontnomen. Zij zullen dan bepaalde evenwichtsstanden P, P', P'', enz. aannemen. De configuratie die het stelsel aldus heeft gekregen, kan geacht worden uit die, waarin het zich bij het absolute nulpunt en zonder uitwendigen druk zou bevinden, door een in alle richtingen even groote uitzetting ontstaan te zijn.

Men kan nu, steeds de buitenste deeltjes vasthoudende, de trillingen der inwendige om de genoemde evenwichtsstanden P, P', P'', enz. onderzoeken. Dit is een geheel bepaald vraagstuk, dat men op bekende wijze door invoering van een zeker aantal normale coördinaten $q_1, q_2, \ldots q_s$ kan vereenvoudigen. Bij deze coördinaten, zoo gekozen dat zij in den evenwichtsstand alle 0 zijn, en dus de afwijking uit dien stand bepalen, behooren de snelheden $\dot{q}_1, \dot{q}_2, \ldots \dot{q}_s$ en men heeft, als de waarden der coördinaten niet te groot zijn, voor

[1]) P. DEBYE Zustandsgleichung und Quantenhypothese, Wolfskehl-Vorträge Göttingen, 1913, p. 17; Leipzig, Teubner.

[2]) M. J. M. VAN EVERDINGEN. De toestandsvergelijking van het isotrope, vaste lichaam. Proefschrift, Utrecht, 1914.

de potentieele energie U en de kinetische energie T uitdrukkingen van den vorm

$$U = \tfrac{1}{2}(a_1 q_1^2 + a_2 q_2^2 + \ldots + a_s q_s^2), \quad \ldots \quad (1)$$

$$T = \tfrac{1}{2}(c_1 \dot{q}_1^2 + c_2 \dot{q}_2^2 + \ldots + c_s \dot{q}_s^2), \quad \ldots \quad (2)$$

met positieve, standvastige coëfficienten. Verder zijn er s fundamenteele trillingswijzen, en wel zijn bij de eerste alle normaalcoördinaten 0 behalve q_1, bij de tweede alle behalve q_2, enz. De frequenties dezer fundamenteele trillingen worden bepaald door

$$n_1 = \sqrt{\frac{a_1}{c_1}}, \quad n_2 = \sqrt{\frac{a_2}{c_2}}, \ldots \quad n_s = \sqrt{\frac{a_s}{c_s}}.$$

Wat de verplaatsingen der deeltjes uit hunne evenwichtsstanden betreft, de componenten daarvan worden voor het eerste deeltje bepaald door

$$\left.\begin{aligned} \xi &= \alpha_1 q_1 + \alpha_2 q_2 + \ldots + \alpha_s q_s, \\ \eta &= \beta_1 q_1 + \beta_2 q_2 + \ldots + \beta_s q_s, \\ \zeta &= \gamma_1 q_1 + \gamma_2 q_2 + \ldots + \gamma_s q_s, \end{aligned}\right\}$$

voor het tweede door

$$\left.\begin{aligned} \xi' &= \alpha'_1 q_1 + \alpha'_2 q_2 + \ldots + \alpha'_s q_s, \\ \eta' &= \beta'_1 q_1 + \beta'_2 q_2 + \ldots + \beta'_s q_s, \\ \zeta' &= \gamma'_1 q_1 + \gamma'_2 q_2 + \ldots + \gamma'_s q_s, \end{aligned}\right\} \quad \ldots \quad (3)$$

enz.

Daarin hebben de coëfficienten α, β, γ bepaalde constante waarden. Daar het aantal s der normaalcoördinaten gelijk is aan dat der vrijheidsgraden van het stelsel, d.w.z. gelijk aan driemaal het aantal der bewegelijk onderstelde deeltjes, kunnen alle denkbare verplaatsingen $\xi, \eta, \zeta, \xi', \eta', \zeta', \ldots$ door geschikt gekozen waarden van $q_1, q_2, \ldots q_s$ worden weergegeven.

§ 2. Wij zullen nu een meerdere bewegelijkheid aan het stelsel toekennen door ons voor te stellen dat ook de buitenste deeltjes zich kunnen verplaatsen. Daarbij voeren wij echter de beperking in dat hunne coördinaten steeds waarden zullen hebben, die verkregen worden door de waarden, zooals zij zooeven waren, alle met denzelfden factor $1 + q$ te vermenigvuldigen. De grootheid q, die zeer klein in vergelijking met 1 zal zijn, bepaalt dan den stand der buitenste deeltjes en wij zullen het zoo inrichten dat deze nieuwe coördinaat met de reeds ingevoerde te zamen, den stand van het geheele stelsel bepaalt.

Wanneer nl. de coördinaten der boven met P, P', P'', enz. aangeduide punten tegelijk met die der buitenste deeltjes in de ver-

houding van 1 tot $1 + q$ veranderden, zouden wij nieuwe punten $\overline{P}$, $\overline{P'}$, $\overline{P''}$, enz. krijgen. Wij zullen nu onder $\xi, \eta, \zeta, \xi', \eta', \zeta'$ enz. de componenten van de verplaatsingen der deeltjes uit deze standen $\overline{P}$, $\overline{P'}$, $\overline{P''}$ verstaan, en onder $q_1, q_2, \ldots q_s$ grootheden die op de in de vergelijkingen (3) uitgedrukte wijze met $\xi, \eta, \zeta, \xi', \eta', \zeta', \ldots$ samenhangen, als wij aan de coëfficienten α, β, γ dezelfde waarden blijven toekennen, die wij er in de vorige § aan hebben moeten geven.

Men ziet dat nu werkelijk door $q, q_1 \ldots q_s$ de stand van het geheele stelsel bepaald is. Verder is het duidelijk dat, aangezien q nu als veranderlijk beschouwd wordt, zoodat wel is waar de plaatsen der buitenste deeltjes *in* het oppervlak S zijn voorgeschreven, maar dit oppervlak zelf, denzelfden vorm behoudende, zich kan uitzetten of samentrekken, eene constante waarde van q, d.w.z. een standvastig volume in het algemeen slechts door eene aan die coördinaat beantwoordende uitwendige kracht Q zal kunnen worden gehandhaafd. Het is juist deze kracht, die wij willen leeren kennen en wel in het bijzonder voor het geval dat $q = 0$ is, d.w.z. voor den toestand van het lichaam, waarmede wij in § 1 begonnen.

De waarde van Q hangt samen met die van den uitwendigen druk. De beteekenis van Q is n.l. deze dat bij een oneindig kleine verandering δq van de coördinaat q, terwijl de andere coördinaten niet veranderen, $Q\delta q$ de arbeid der uitwendige krachten is. Heeft nu die verandering plaats te beginnen met de waarde $q = 0$, dan nemen alle afmetingen van het oppervlak toe in reden van 1 tot $1 + \delta q$. Het volume neemt toe met $3v \,.\, \delta q$ en de arbeid van den uitwendigen druk is $-3pv \,.\, \delta q$, waaruit blijkt dat

$$Q = -3pv \,. \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (4)$$

is.

§ 3. Men kan Q door middel van de bewegingsvergelijkingen van Lagrange bepalen, zoodra men de potentieele energie U en de kinetische energie T als functien van alle coordinaten q en alle snelheden kent.

Men heeft dan nl.

$$Q = \frac{d}{dt}\left(\frac{\partial T}{\partial \dot{q}}\right) - \frac{\partial T}{\partial q} + \frac{\partial U}{\partial q},$$

waarbij aanstonds valt op te merken dat de eerste term kan worden weggelaten. Wat nl. ook de waarde van

$$\frac{\partial T}{\partial \dot{q}}$$

moge zijn, in elk geval is zij door den toestand van het lichaam

bepaald, en zal zij dus, als deze stationair is, hoogstens snelle schommelingen aan weerszijden van een middelwaarde kunnen vertoonen. Dan is echter de gemiddelde waarde van haar differentiaalquotient naar den tijd, genomen over een tijdsverloop van zekere lengte, nul. Het behoeft nauwelijks gezegd te worden dat het ons juist om een dergelijke gemiddelde waarde van den druk p en dus van de kracht Q te doen is.

Wij mogen dus schrijven

$$Q = -\frac{\partial T}{\partial q} + \frac{\partial U}{\partial q},$$

en wij mogen, daar wij de waarde zoeken voor het geval dat $q = 0$ en $\dot{q} = 0$ is, aanstonds in T deze laatste waarde invoeren, en ons bij de voorstelling van U door een reeks tot de termen met de eerste macht van q bepalen.

Stelt men $\dot{q} = 0$, dan worden de punten die wij in § 2 met $\overline{P}, \overline{P'}$, enz. hebben aangeduid, onbewegelijk, zoodat wij de snelheden der deeltjes vinden door hunne verplaatsingen ξ, η, ζ ξ', η', ζ', enz. van de standen $\overline{P}, \overline{P'}$, af gerekend, naar den tijd te differentieeren. Daar nu de coëfficienten α, β, γ in de vergelijkingen (3) constanten zijn, komt in de uitdrukkingen voor de snelheden en dus ook in T de coördinaat q niet voor. Dit leidt tot een verdere vereenvoudiging, nl.

$$Q = \frac{\partial U}{\partial q} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (5)$$

§ 4. Wanneer wij ons nu, evenals wij het in § 1 gedaan hebben, in de reeks voor de potentieele energie tot de termen bepalen, die met betrekking tot $q_1, q_2, \ldots q_s$ van de tweede orde zijn, mogen wij stellen

$$U = \tfrac{1}{2}(a_1 q_1^{\,2} + a_2 q_2^{\,2} + \ldots + a_s q_s^{\,2}) + (A_0 + A_1 + A_2)q \quad . \quad (6)$$

De eerste term, die de potentieele energie voor $q = 0$ moet voorstellen, moet klaarblijkelijk de uitdrukking (1) zijn. Verder is A_0 een constante, A_1 een homogene lineaire functie van de coördinaten $q_1, q_2, \ldots q_s$ en A_2 een homogene quadratische functie van diezelfde grootheden.

Uit (5) volgt nu dat

$$Q = A_0 + A_1 + A_2 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (7)$$

is.

Wij hebben in deze vergelijking voor $q_1, q_2, \ldots q_s$ de waarden te nemen, zooals zij bij de werkelijk bestaande warmtebeweging zijn.

Daar nu bij de trillingen de gemiddelde waarde van elken coördinaat q over een lang tijdsverloop 0 is, kan de term A_1 worden weggelaten.

Wat A_0 betreft, deze term stelt de waarde voor, die de uitwendige kracht Q zou moeten hebben, om het volume op de onderstelde grootte te houden, indien alle coördinaten $q, \ldots q_s$ 0 waren, d. w. z. als er in het geheel geen warmtebeweging was. Voor deze kracht kunnen wij een uitdrukking vinden, als wij het volume v_0 invoeren, dat het lichaam bij het absolute nulpunt, vrij van uitwendige krachten zou innemen. Om dan bij diezelfde temperatuur het volume v te handhaven, dat wij grooter dan v_0 onderstellen, zou een negatieve druk op het lichaam moeten worden uitgeoefend, dien wij kunnen voorstellen door

$$p = -\frac{v-v_0}{\varkappa v}, \quad \ldots \quad (8)$$

waarin $\varkappa$ een zekere gemiddelde coëfficient van kubieke compressibiliteit is.

Uit (4) volgt dan

$$Q = \frac{3(v-v_0)}{\varkappa},$$

en dit is de waarde van A_0. Zoo er wel warmtebeweging bestaat, heeft men dus blijkens (7)

$$Q = \frac{3(v-v_0)}{\varkappa} + A_2.$$

Vragen wij eindelijk, welk volume het lichaam in het geval der warmtebeweging zal innemen, als er geen uitwendige druk op werkt, dan hebben wij slechts $Q = 0$ te stellen. Daardoor wordt

$$v - v_0 = -\tfrac{1}{3}\varkappa A_2, \quad \ldots \quad (9)$$

welke vergelijking dus het gezochte verband tusschen de warmtebeweging en het volume leert kennen.

§ 5. De beteekenis van A_2 is deze dat, wat de termen van de tweede orde met betrekking tot $q_1, q_2, \ldots q_s$ betreft, de potentieele energie van het lichaam, als het volume in de door q bepaalde mate is toegenomen, door

$$\tfrac{1}{2}(a_1 q_1^2 + a_2 q_2^2 + \ldots + a_s q_s^2) + qA_2$$

wordt voorgesteld. Daarbij moet worden opgemerkt dat bij het volume $(1+3q)v$ de coördinaten $q_1, q_2, \ldots q_s$ niet meer normale coördinaten behoeven te zijn, zooals zij bij het volume v waren; dientengevolge kunnen in A_2 ook producten $q_i q_j$ voorkomen. Daar nu echter de fundamenteele trillingen die te zamen de warmtebeweging uitmaken,

wat hunne phasen betreft, als incohaerent beschouwd mogen worden, zullen dergelijke producten uit de middelwaarde van A_2 wegvallen. Wij krijgen dus de goede uitkomst als wij stellen

$$A_2 = \tfrac{1}{2}(a'_1 q_1^2 + a'_2 q_2^2 + \ldots + a'_s q^2 s).$$

Blijkens (9) levert dus elke enkelvoudige bewegingswijze, onafhankelijk van alle andere, een bijdrage tot de uitzetting $v - v_0$.

De eerste van deze bijdragen is

$$-\tfrac{1}{6} \varkappa a'_1 q_1^2,$$

waarvoor wij kunnen schrijven

$$-\tfrac{1}{3} \varkappa \frac{\partial}{\partial q} (\tfrac{1}{2} a_1 q_1^2 + \tfrac{1}{2} q a'_1 q_1^2)$$

of wegens het verband tusschen q en het volume

$$-\varkappa v \cdot \frac{\partial}{\partial v} (\tfrac{1}{2} a_1 q_1^2 + \tfrac{1}{2} q a'_1 q_1^2) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (10)$$

Nu is $\frac{1}{2} a_1 q_1^2$ de waarde die de bij de eerste coördinaat behoorende potentieele energie u_1 bij de in den beschouwden toestand bestaande warmtebeweging heeft, en $\frac{1}{2} a_1 q_1^2 + \frac{1}{2} q a'_1 q_1^2$ is de waarde die deze potentieele energie zou hebben als na de door q bepaalde volumevergrooting de deeltjes dezelfde door q_1 bepaalde uitwijkingen uit de vroeger (§ 2) met $\overline{P}$, $\overline{P'}$, $\overline{P''}$, ... aangeduide standen hadden.

Men kan dus voor (10) schrijven

$$-\varkappa v \frac{\partial u_1}{\partial v},$$

waarbij men, om het differentiaalquotient te berekenen, alleen op den eersten coördinaat q_1 moet letten, al de overige 0 stellende.

Bij het differentieeren moet men zich voorstellen dat de deeltjes in het oorspronkelijk volume v de verplaatsingen uit de evenwichtsstanden hebben, die bij de werkelijk bestaande warmtebeweging aan de eerste bewegingswijze beantwoorden, en dat zij na een oneindig kleine vergrooting van het volume over dezelfde afstanden uit de nieuwe evenwichtsstanden $\overline{P}$, $\overline{P'}$, $\overline{P''}$, . . . verschoven zijn.

Gaat men, wat de andere coördinaten betreft, op dezelfde wijze te werk, dan vindt men

$$v - v_0 = -\varkappa v \left(\frac{\partial u_1}{\partial v} + \frac{\partial u_2}{\partial v} + \ldots + \frac{\partial u_s}{\partial v} \right) \quad . \quad . \quad . \quad (11)$$

§ 6. Van een eenigszins nauwkeurige berekening van de thermische uitzetting met behulp van deze formule kan geen sprake zijn. Niet alleen is het zeer twijfelachtig of wij ons wel voor eenigszins hooge temperaturen tot de termen van de tweede orde met betrek-

king tot de inwendige coördinaten mogen bepalen, maar zelfs wanneer dat geoorloofd was, zon men op het bezwaar stuiten, dat ons de voor de berekening van de differentiaalquotienten $\frac{\partial u}{\partial v}$ noodige kennis van de tusschen de deeltjes werkende krachten ontbreekt. Voor de trillingswijzen bij welke de golflengte vele malen grooter is dan de afstanden tusschen naburige deeltjes, worden deze krachten voor zoover men ze noodig heeft, door de gewone elastische constanten bepaald, maar dat is natuurlijk geenszins het geval als de golflengte van dezelfde orde van grootte als die afstanden wordt, en juist zulke zeer korte golven spelen bij de warmtebeweging de hoofdrol.

Zooals men weet heeft DEBYE zich hierdoor niet laten afschrikken en heeft hij in zijne theorie der soortelijke warmte op alle ter sprake komende bewegingstoestanden, tot de kortste golven toe, de gewone formules der elasticiteitstheorie toegepast. Aangemoedigd door het goede gevolg dat hij daarbij heeft gehad, kan men ook in de theorie der uitzetting, zooals hij trouwens, evenals VAN EVERDINGEN reeds gedaan heeft, dezelfde vereenvoudiging invoeren. Zij maakt het mogelijk, de berekening van het tweede lid van (11) verder voort te zetten.

§ 7. Wij voeren daarbij de twee elasticiteitsconstanten λ en μ in, waarmede ook DEBYE werkt, en die zoo gekozen zijn, dat de potentieele energie per volume-eenheid door de uitdrukking

$$\mu(x_x^2+y_y^2+z_z^2) + \tfrac{1}{2}\lambda(x_x+y_y+z_z)^2 + \tfrac{1}{2}\mu(x_y^2+y_z^2+z_x^2) \quad . \quad (12)$$

wordt voorgesteld. Daarbij is

$$x_x = \frac{\partial \xi}{\partial x}, \ldots \qquad x_y = \frac{\partial \xi}{\partial y} + \frac{\partial \eta}{\partial x}, \ldots$$

Wij merken op dat, wanneer χ een willekeurig gekozene van deze zes deformatiecomponenten, of een homogene lineaire functie van eenige daarvan is, geschreven kan worden

$$\frac{\partial \log \chi}{\partial \log v} = -\tfrac{1}{3} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (13)$$

Men ziet dit in als men bedenkt dat bij de oneindig kleine door q bepaalde dilatatie de grootheden ξ, η, ζ constant gedacht worden, en dat dus de differentiaalquotienten daarvan naar de coördinaten in reden van 1 tot $(1+q)^{-1}$ veranderen.

De bewegingstoestanden waaruit de warmtebeweging is samengesteld kunnen in twee groepen, die der longitudinale en die der transversale trillingen, verdeeld worden.

Is nu ω een volume-element, dan is voor een bewegingstoestand der eerste groep de daarin aanwezige potentieele energie v_l evenredig met een uitdrukking van den vorm

$$(\lambda + 2\mu)\,\chi^2\omega,$$

terwijl de potentieele energie v_t die bij een bewegingswijze van de tweede groep behoort, evenredig met

$$\mu\chi^2\omega$$

verandert. Daar nu ω evenredig met v aangroeit, heeft men met het oog op (13)

$$\frac{\partial\, log\, v_l}{\partial\, log\, v} = \frac{d\, log\,(\lambda+2\mu)}{d\, log\, v} + \tfrac{1}{3},$$

$$\frac{\partial\, log\, v_t}{\partial\, log\, v} = \frac{d\, log\, \mu}{d\, log\, v} + \tfrac{1}{3},$$

en hieruit volgen voor de potentieele energie u_l, u_t die in het geheele lichaam aanwezig is, overeenkomstige betrekkingen. Wij kunnen die schrijven in den vorm

$$\frac{\partial u_l}{\partial\, log\, v} = \left\{\frac{d\, log\,(\lambda+2\mu)}{d\, log\, v} + \tfrac{1}{3}\right\} u_l \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (14)$$

$$\frac{\partial u_t}{\partial\, log\, v} = \left\{\frac{d\, log\, \mu}{d\, log\, v} + \tfrac{1}{3}\right\} u_t \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (15)$$

Deze formules, waarvan de eerste gebruikt kan worden bij alle termen in (11) die op longitudinale bewegingen, en de tweede bij alle termen die op transversale bewegingen betrekking hebben, gelden ook voor de gemiddelde waarden die wij in het tweede lid van (11) moeten nemen. De gemiddelde waarde, hetzij van u_l, hetzij van u_t, is echter de helft van de geheele energie ε, die telkens aan den beschouwden bewegingstoestand eigen is, en waaraan, onverschillig of men met longitudinale of met transversale trillingen te doen heeft, de van de frequentie ν afhankelijke door de formule van Planck bepaalde grootte ε_ν wordt toegeschreven.

§ 8. Beschouwen wij nu vooreerst de termen in het tweede lid van (11) die aan bewegingstoestanden met frequenties tusschen ν en $\nu + d\nu$ behooren. Zij het geheele aantal daarvan N, het aantal van die waarbij de trillingen longitudinaal zijn gN, en van die, welke in transversale trillingen bestaan hN, zoodat $g + h = 1$ is. Wij moeten dan, om

$$\Sigma \frac{\partial u}{\partial\, log\, v} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (16)$$

voor deze groep van termen te vinden, (14) en (15) resp. met gN

en hN vermenigvuldigen, en vervolgens optellen, daarbij u_l en u_t door de gemeenschappelijke waarde $\frac{1}{2}\varepsilon_\nu$ vervangende. Tevens zullen wij voor g en h de waarden substitueeren, die uit het laatstgenoemde onderzoek van Debye volgen. Hij heeft nl. gevonden dat het aantal longitudinale en het aantal transversale bewegingstoestanden, waarvoor de frequentie beneden een willekeurig gekozen grens ligt, tot elkaar staan als de grootheden $(\lambda + 2\mu)^{-3/2}$ en $2\mu^{-3/2}$. Daar dit onafhankelijk van ν is, is hiermede tevens de verhouding der breuken g en h gevonden.

Voert men de hier aangeduide berekeningen uit, dan vindt men voor de som (16)

$$\Sigma \frac{\partial u}{\partial \log v} = \left[-\tfrac{1}{3} \frac{d \log \{(\lambda+2\mu)^{-3/2} + 2\mu^{-3/2}\}}{d \log v} + \tfrac{1}{6} \right] N\varepsilon_\nu .$$

Om hieruit de in (11) voorkomende som

$$\frac{\partial u_1}{\partial \log v} + \frac{\partial u_2}{\partial \log v} + \ldots + \frac{\partial u_s}{\partial \log v}$$

af te leiden, moet men nog over alle bewegingswijzen met verschillende frequenties sommeeren. Daar nu $\Sigma N\varepsilon_\nu$ de geheele energie E der warmtebeweging is, gaat (11) over in

$$v - v_0 = \varkappa \left[\frac{d \log \{(\lambda+2\mu)^{-3/2} + 2\mu^{-3/2}\}}{d \log v} - \tfrac{1}{6} \right] E \quad . \quad . \quad (17)$$

In deze formule moeten zoowel voor $\varkappa$ als voor de elasticiteitsconstanten λ en μ de waarden genomen worden, die bij het volume v, bij afwezigheid van alle warmtebeweging zouden gelden; strikt genomen moet men daarbij in aanmerking nemen dat deze grootheden en dus de coëfficient waarmede E vermenigvuldigd is, in meerdere of mindere mate van v zelf afhangen, waardoor de vergelijking tamelijk ingewikkeld wordt. De eenvoudigste uitkomsten zal men nog voor zeer lage temperaturen krijgen. Voor deze is E evenredig met T^4, waaruit volgt, zoo men aanneemt dat de zooeven genoemde coëfficient door een reeks

$$C_1 + C_2 (v - v_0) + \text{ enz.}$$

kan worden voorgesteld, dat zeer dicht bij het absolute nulpunt $v - v_0$ evenredig met T^4 en de uitzettingscoëfficient $\frac{1}{v_0}\frac{dv}{dT}$ evenredig met T^3 is.

§ 9. De voor de uitzetting gevonden vergelijking wordt nog aanmerkelijk vereenvoudigd, wanneer men, bij gebrek aan beter, aanneemt dat bij een isotrope uitzetting de coëfficienten λ en μ even-

redig met elkaar veranderen. De coëfficient van samendrukbaarheid (voor oneindig kleine volumeverandering), die de waarde

$$\frac{3}{3\lambda + 2\mu}$$

heeft, en waaraan wij den in de formule voorkomenden coëfficient $\varkappa$ bij ruwe benadering gelijk kunnen stellen, verandert dan omgekeerd evenredig met μ. Men kan ook zeggen dat de in (17) tusschen accolades voorkomende grootheid evenredig met $\varkappa^{3/2}$ verandert, en wij vinden dus, als wij den druk door p voorstellen, en bedenken dat

$$d\,log\,v = -\varkappa\,dp$$

is,

$$v - v_0 = \left[-\tfrac{1}{2}\frac{d\,log\,\varkappa}{dp} - \tfrac{1}{6}\varkappa \right] E,$$

en als men den coëfficient als onafhankelijk van de temperatuur behandelt,

$$\frac{dv}{dT} = \left[-\tfrac{1}{2}\frac{d\,log\,\varkappa}{dp} - \tfrac{1}{6}\varkappa \right]\frac{dE}{dT}.$$

Is nu ϱ de dichtheid van het lichaam, c de soortelijke warmte (wij zien hier van het onderscheid tusschen c_p en c_v af) in calorieën uitgedrukt, en A het mechanisch aequivalent der warmte-eenheid, dan is $\frac{dE}{dT} = Ac\varrho v$, en men vindt voor den kubieken uitzettingscoëfficient

$$\alpha = \frac{1}{v}\frac{dv}{dT} = \left[-\tfrac{1}{2}\frac{d\,log\,\varkappa}{dp} - \tfrac{1}{6}\varkappa \right] Ac\varrho, \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (18)$$

een waarde die positief kan worden omdat de compressibiliteit bij drukverhooging afneemt.

§ 10. Een enkel voorbeeld moge dienen om na te gaan of de gevonden uitkomst, althans wat de orde van grootte betreft, met de werkelijkheid overeenstemt.

Volgens de waarnemingen van Lussana [1]) neemt de compressibiliteitscoëfficient van lood bij verhooging van den druk met 1000 atmospheren ongeveer met $^1/_{30}$ van zijn bedrag afneemt. Men heeft dus, voor de atmospheer als drukeenheid,

$$\frac{d\,log\,\varkappa}{dp} = -3{,}3.10^{-5}$$

en als men p in dynes per cm^2 uitdrukt,

[1]) Ontleend aan W. Schut, Piëzochemie der gecondenseerde systemen, p. 72, Proefschrift, Utrecht, 1912.

$$\frac{d\,log\,\varkappa}{dp} = -\,3{,}3.10^{-11}.$$

Verder volgt uit de genoemde waarnemingen $\varkappa = 3{,}9.10^{-12}$, zoodat de coëfficient van $Ac\varrho$ in (18) de waarde $1{,}6.10^{-11}$ heeft. Met $A = 4{,}18.10^{7}$; $c = 0{,}03$ en $\varrho = 11$ wordt $\alpha = 0{,}00022$, terwijl de uitzettings-coëfficient 0,00008 is.

Voor tin is volgens de metingen van Lussana

$$\frac{d\,log\,\varkappa}{dp} = -\,3{,}7.10^{-11}, \qquad \varkappa = 2{,}7.10^{-12}.$$

Hier is $c = 0{,}05$ en $\varrho = 7{,}3$, Dit geeft $\alpha = 0{,}00027$. De uitzettingscoëfficient is 0,00006.

Men ziet dat er aan de overeenstemming nog veel ontbreekt.

§ 11. Voor een paar metalen kan men de waarde van $\frac{d\,\mu}{d\,log\,v}$ uit metingen van Poynting[1]) afleiden. Deze natuurkundige heeft nl. de veranderingen in lengte en dikte, waarmede het wringen van een draad gepaard gaat, onderzocht, een verschijnsel dat hier in het kort besproken moge worden, niet alleen om de getalwaarde die eruit volgt, maar ook omdat de theorie ervan veel overeenkomst vertoont met die van de uitzetting door de warmte.

Wij beschouwen een cilindrischen draad, kiezen de as daarvan tot z-as en stellen ons voor dat hij, te beginnen met den spanningloozen toestand, achtereenvolgens de drie volgende deformaties ondergaat: 1°. een overal even groote dilatatie q in de richting der lengte, 2°. een verplaatsing der deeltjes in radiale richting, zoodat de afstand r van een deeltje tot de as verandert met sr, waarbij s een functie van r is, en 3°. een wringing, waarbij elke doorsnede loodrecht op de as om haar snijpunt met die lijn over een hoek ϑz gedraaid wordt; ϑ is dan de wringingshoek per lengte-eenheid. Wij stellen ons voor dat de temperatuur steeds constant wordt gehouden en zoeken nu de vrije energie van het lichaam in den door de drie stappen bereikten eindtoestand. Voor den oorspronkelijken toestand stellen wij de vrije energie 0, en wij berekenen de veranderingen met behulp van (12) of van daarmede overeenkomende uitdrukkingen.

Daar de tweede der bovengenoemde vormveranderingen eene dilatatie $\frac{d\,(sr)}{dr}$ in radiale en een dilatatie s in tangentieele richting teweegbrengt, vinden wij de vrije energie die na de eerste twee stappen

[1]) Poynting, On the changes in the dimensions of a steel wire when twisted, and on the pressure of distortional waves in steel, Proc. Royal Soc. (A) 86 (1912), p. 534.

per volume-eenheid bestaat, wanneer wij in de twee eerste termen van (12) x_x, y_y, z_z door $s, s + r\frac{ds}{dr}$ en q vervangen.

Dit geeft

$$\mu\left\{2s^2 + 2rs\frac{ds}{dr} + r^2\left(\frac{ds}{dr}\right)^2 + q^2\right\} + \tfrac{1}{2}\lambda\left(2s + r\frac{ds}{dr} + q\right)^2. \quad (19)$$

Een punt dat zich oorspronkelijk op den afstand r van de as bevond, is op den afstand $r' = (1 + s)r$ daarvan gekomen, terwijl een element dl van de lengte in $dl' = (1 + q)\,dl$ is overgegaan. Een ringvormig element tusschen twee cilindervlakken, met de stralen r en $r + dr$ om de as beschreven, en verder begrensd door twee doorsneden op een afstand dl van elkaar, heeft door de eerste twee vormveranderingen een volume gekregen, waarvoor wij bij de voor onze berekening vereischte nauwkeurigheid kunnen schrijven

$$2\pi\left(1 + 2s + r\frac{ds}{dr} + q\right)r\,dr\,dl. \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (20)$$

Wij zouden nu de uitdrukking (19) hiermede moeten vermenigvuldigen, en daarna naar r en l moeten integreeren om de vrije energie in den door de twee eerste deformaties bereikten toestand S te vinden. Intusschen kunnen wij bij *deze* berekening (20) door $2\pi r\,dr\,dl$ vervangen, omdat wij in de uitdrukking voor de vrije energie geen termen zullen neerschrijven, die met betrekking tot q en s van hoogere dan de tweede orde zijn.

§ 12. Om nu verder de verandering der vrije energie bij de derde in § 11 genoemde deformatie te berekenen, zullen wij den toestand S als den begintoestand beschouwen, en elasticiteitsconstanten invoeren, die daarop betrekking hebben. Deze constanten zijn wegens de voorafgegane door q en s bepaalde deformaties, een weinig verschillend van de oorspronkelijke waarden λ en μ. Bij het voorstellen ervan behandelen wij de grootheden q en s als oneindig klein en behouden slechts hunne eerste machten. Daar de gezochte verandering in vrije energie evenredig met ϑ^2 wordt, komen wij op deze wijze tot termen met $q\vartheta^2$ en $s\vartheta^2$.

Bij de door ϑ bepaalde torsie ondergaat een punt dat in den toestand S de coördinaten x, y, z heeft, en op een afstand r' van de as ligt, de verplaatsingen

$$\xi = -\vartheta yz, \quad \eta = +\vartheta xz, \quad \zeta = 0,$$

waaraan de deformatiecomponenten

$$x_x = 0, \quad y_y = 0, \quad z_z = 0, \quad x_y = 0, \quad x_z = -\vartheta y, \quad y_z = +\vartheta x$$

beantwoorden.

Beschouw nu een volume-element dat in den toestand S op een afstand r' van de as is gelegen en waarvoor $x = 0$ is. Dit heeft door de voorafgegane vormverandering de dilataties $\mathbf{x} = s$, $\mathbf{y} = s + r\frac{ds}{dr}$ en $\mathbf{z} = q$ in de richting der assen ondergaan, zonder andere vormveranderingen. Het ondergaat nu verder bij de torsie een afschuiving $x_z = -\vartheta r'$.

Men ziet gemakkelijk in dat de daardoor per volume-eenheid teweeggebrachte vrije energie gevonden zal worden door $\frac{1}{2} x_z^2$ met een coëfficient μ' te vermenigvuldigen, die niet anders is dan de rigiditeitscoëfficient μ, zooals die door de dilataties $\mathbf{x}$, $\mathbf{y}$, $\mathbf{z}$ is gewijzigd, en dat men mag schrijven

$$\mu' = \mu + a(\mathbf{x}+\mathbf{z}) + b\,\mathbf{y}, \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (21)$$

waarin a en b twee van den aard van het materiaal afhankelijke constanten zijn [1]). Men vindt op deze wijze voor de verandering die de vrije energie per volume-eenheid bij de wringing ondergaat, als men r' door $(1+s)\,r$ vervangt, en zich wat q en s betreft, tot termen van de eerste orde beperkt,

$$\tfrac{1}{2}\left\{\mu(1+2s) + a(q+s) + b\left(s + r\frac{ds}{dr}\right)\right\}\vartheta^2 r^2.$$

Door dit met (20) te vermenigvuldigen, dan over den cilinder te integreeren, en de uitkomst te voegen bij de reeds besproken vrije energie in den toestand S, vindt men, als men de oorspronkelijke grootte van de lengte en den straal door l en R voorstelt, en den geheelen wringingshoek door Θ, zoodat $\vartheta = \frac{\Theta}{(1+q)\,l}$ is, voor de vrije energie in den eindtoestand

---

[1]) Wij mogen nl. aannemen dat het metaal in den toestand waarin het door de voorafgegane dilataties $\mathbf{x}$, $\mathbf{y}$, $\mathbf{z}$ gekomen is, dezelfde eigenschappen heeft als zijn spiegelbeeld ten opzichte van een vlak dat loodrecht op een der coördinaatassen staat. Daaruit volgt dat, wanneer die toestand verder door afschuivingen x_y, enz. gewijzigd wordt, de tangentieele spanning X_y alleen zal afhangen van x_y, en eveneens Y_z alleen van y_z, en Z_x alleen van z_x. Men mag dus stellen

$$X_z = (\mu + a\,\mathbf{x} + b\,\mathbf{y} + c\,\mathbf{z})\,x_z\,.$$

Het is duidelijk dat dan ook

$$Y_y = (\mu + a\,\mathbf{x} + b\,\mathbf{z} + c\,\mathbf{y})\,x_y$$

zal zijn. Daaruit vindt men door cyclische letterverwisseling

$$Z_x = (\mu + a\,\mathbf{z} + b\,\mathbf{y} + c\,\mathbf{x})\,z_x\,.$$

Daar x_z hetzelfde beteekent als z_x, en $X_z = Z_x$ is, moet $c = a$ zijn. Uit de aldus voor X_z verkregen uitdrukking volgt het in den tekst over de bij x_z behoorende vrije energie gezegde.

$$\psi = 2\pi l \int_0^R \left[\mu \left\{ 2s^2 + 2rs\frac{ds}{dr} + r^2\left(\frac{ds}{dr}\right)^2 + q^2 \right\} + \tfrac{1}{2}\lambda\left(2s + r\frac{ds}{dr} + q\right)^2 \right] r\,dr$$

$$+ \frac{\pi\Theta^2}{l}\int_0^R \left[\mu\left(1 + 4s + r\frac{ds}{dr} - q\right) + a(q+s) + b\left(s + r\frac{ds}{dr}\right)\right] r^3\,dr \quad . \quad (22)$$

§ 13. Men kan nu Θ, q en de waarde $\mathbf{s}$, die s voor $r = R$ aanneemt, als de parameters beschouwen, waarop uitwendige krachten rechtstreeks kunnen werken. Houdt men die parameters vast, dan kan men de waarden van s in het inwendige van den draad bepalen door de voorwaarde dat voor willekeurige oneindig kleine variaties δs van die waarden, $\delta\psi = 0$ moet zijn.

Voor constante waarden van Θ en q vindt men uit (22)

$$\delta\psi = \int_0^R G\,\delta s\,dr + \int_0^R F\frac{d\,\delta s}{dr}\,dr, \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (23)$$

waarin

$$G = 2\pi l\left[4(\lambda+\mu)rs + 2(\lambda+\mu)r^2\frac{ds}{dr} + 2\lambda rq\right] + \frac{\pi\Theta^2}{l}(4\mu + a + b)r^3 . \quad (24)$$

$$F = 2\pi l\left[2(\lambda+\mu)r^2 s + (\lambda+2\mu)r^3\frac{ds}{dr} + \lambda r^2 q\right] + \frac{\pi\Theta^2}{l}(\mu+b)r^4 \quad . \quad (25)$$

is. Door partieele integratie van den tweeden term gaat (23) over in

$$\delta\psi = \Big| F\delta s \Big|_0^R + \int_0^R \left(G - \frac{dF}{dr}\right)\delta s\,dr .$$

Daar voor $r = 0$ de dilataties s en $r\dfrac{ds}{dr}$ eindige waarden zullen hebben, verdwijnt de functie F voor $r = 0$, zoodat

$$\delta\psi = F_{r=R}\,\delta\mathbf{s} + \int_0^R \left(G - \frac{dF}{dr}\right)\delta s\,dr . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (26)$$

wordt. Stelt men nu $\delta\mathbf{s} = 0$, dan blijft alleen de laatste term over, zoodat wij kunnen besluiten tot de voorwaarde

$$G = \frac{dF}{dr} , \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (27)$$

of na eenige herleiding

$$\frac{d}{dr}\left(r^3\frac{ds}{dr}\right) = \frac{\Theta^2}{2l^2}\,\frac{a-3b}{\lambda+2\mu}\,r^3 .$$

Hieruit volgt, als men in aanmerking neemt dat voor $r = 0$ ook $r^3 \frac{ds}{dr} = 0$ is,

$$s = \frac{\Theta^2}{16l^2} \cdot \frac{a-3b}{\lambda + 2\mu} (r^2 - R^2) + \mathfrak{s} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (28)$$

Substitueert men deze waarde in (22), dan vindt men ψ als een functie van de uitwendige parameters Θ, $\mathfrak{s}$ en q. Door differentiatie naar deze grootheden kan men dan de aan die parameters beantwoordende uitwendige krachten berekenen. Wij hebben alleen de twee laatste, S en Q noodig, waarbij wij opmerken dat S onmiddellijk door (26) bepaald wordt. Wegens (26) wordt nl.

$$\delta\psi = F_{r=R}\, \delta\mathfrak{s},$$

zoodat

$$S = \frac{\partial \psi}{\partial \mathfrak{s}} = F'_{r=R}$$

is, wat met behulp van (25) en (28) kan worden berekend. Wat

$$Q = \frac{\partial \psi}{\partial q}$$

betreft, men vindt deze grootheid als men in (22) onder de integraalteekens differentieert en vervolgens met inachtneming van (28) de integraties uitvoert.

De uitkomst dezer berekeningen is

$$S = 2\pi l \left[\lambda R^2 q + 2(\lambda + \mu) R^2 \mathfrak{s}\right] + \frac{\pi \Theta^2}{4l} (4\mu + a + b) R^4$$

$$Q = \pi l \left[(\lambda + 2\mu) R^2 q + 2\lambda R^2 \mathfrak{s}\right] + \frac{\pi \Theta^2}{4l} (-\mu + a) R^4.$$

Werken op de uiteinden van den draad geen uitrekkende krachten, en werken er evenmin krachten op het oppervlak, dan is $Q = 0$, $S = 0$, en dus

$$2\lambda q + 4(\lambda + \mu)\mathfrak{s} = -\frac{\Theta^2 R^2}{4l^2} (4\mu + a + b), \quad . \quad . \quad . \quad (29)$$

$$(\lambda + 2\mu) q + 2\lambda \mathfrak{s} = \frac{\Theta^2 R^2}{4l^2} (\mu - a), \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (30)$$

uit welke vergelijkingen men, als de elasticiteitsconstanten λ, μ en de coëfficienten a en b gegeven zijn, de door een wringing veroorzaakte veranderingen in lengte en middellijn (q en $\mathfrak{s}$) kan afleiden.

§ 14. Wij zullen van de formules (29) en (30) gebruik maken, om uit de metingen van Poynting de coëfficienten a en b te berekenen. Poynting heeft met twee staaldraden en een koperdraad gewerkt

en vooreerst den elasticiteitsmodulus $\frac{\lambda+\mu}{\mu(3\lambda+2\mu)}$ en POISSON's verhouding $\frac{\lambda}{2(\lambda+\mu)}$ bepaald. Uit deze grootheden kunnen λ en μ berekend worden. Verder heeft hij q en $\mathbf{s}$ gemeten, zoodat a en b kunnen worden gevonden. De uitkomsten vindt men in de volgende tabel, waarin alles in C.G.S.-eenheden is uitgedrukt. De lengte van den draad was steeds

$$l = 160{,}5 \text{ cm}$$

en de waarden van q en $\mathbf{s}$ hebben betrekking op de waarde $\Theta = 2\pi$; zij geven dus aan met welk deel van de oorspronkelijke waarde de lengte en de dikte veranderen als het eene uiteinde van den draad ééns wordt rondgedraaid.

	R	Elasticiteits-modulus	POISSON's Verhouding	λ	μ	q	$\mathbf{s}$	a	b
Staal 1	0,0493	$2{,}12.10^{12}$	0,270	$9{,}77.10^{11}$	$8{,}35.10^{11}$	$1{,}71.10^{-6}$	$-3{,}19.10^{-7}$	$-3{,}36.10^{12}$	$-1{,}09.10^{12}$
Staal 2	0,0605	$2{,}12.10^{12}$	0,287	$11{,}09.10^{11}$	$8{,}24.10^{11}$	$2{,}90.10^{-6}$	$-5{,}24.10^{-7}$	$-4{,}05.10^{12}$	$-0{,}95.10^{12}$
Koper	0,06095	$1{,}31.10^{12}$	0,331	$9{,}64.10^{11}$	$4{,}92.10^{11}$	$4{,}25.10^{-6}$	$-1{,}75.10^{-6}$	$-2{,}96.10^{12}$	$+2{,}39.10^{12}$

§ 15. Uit de voor a en b gevonden waarden kan nu verder die van $\frac{d\,log\,\mu}{d\,log\,v}$ berekend worden. Stel nl. dat het metaal in alle richtingen gelijkelijk wordt uitgerekt, zoodat het de oneindig kleine kubieke dilatatie $d\,log\,v$ ondergaat. Dan is blijkens de betrekking (21), waarin men $\mathbf{x} = \mathbf{y} = \mathbf{z} = \frac{1}{3}\,d\,log\,v$ moet stellen,

$$d\mu = \tfrac{1}{3}(2a+b)\,d\,log\,v,$$

$$\frac{d\,log\,\mu}{d\,log\,v} = \frac{2a+b}{3\mu}.$$

Om nu hieruit den uitzettingscoëfficient te berekenen, zullen wij onderstellen dat bij toeneming van het volume λ en μ in dezelfde verhouding veranderen.

Dan gaat het differentiaalquotient in (17) over in

$$-\tfrac{3}{2}\frac{d\,log\,\mu}{d\,log\,v},$$

en de formule zelf in

$$v - v_0 = \varkappa\left[-\frac{d\,log\,\mu}{d\,log\,v} - \tfrac{1}{6}\right]E.$$

Hieruit volgt, als men den coëfficient van E als een constante behandelt (verg. § 9) voor den kubieken uitzettingscoëfficient

$$\alpha = \varkappa \left[-\tfrac{1}{2} \frac{d\,log\,\mu}{d\,log\,v} - \tfrac{1}{6} \right] A c \varrho .$$

Als men den coëfficient van samendrukbaarheid $\varkappa$ uit λ en μ afleidt, geeft deze vergelijking de volgende uitkomsten:

	$\frac{d\,log\,\mu}{d\,log\,v}$	$\varkappa$	c	ϱ	α	
					ber.	waarg.
Staal 1	— 3,1	$6{,}5.10^{-13}$	0,11	7,8	$3{,}2.10^{-5}$	$3{,}3.10^{-5}$
„ 2	— 3,7	$6{,}0.10^{-13}$	0,11	7,8	$3{,}6.10^{-5}$	$3{,}3.10^{-5}$
Koper	— 2,4	$7{,}7.10^{-13}$	0,093	8,9	$2{,}8.10^{-5}$	$5{,}1.10^{-5}$

Wij hebben in het bovenstaande de waarde der termen in (11) die bij transversale trillingen behooren, zonder verdere onnauwkeurigheid berekend dan in de toepassing der gewone formules van de elasticiteitstheorie op zeer korte golven is gelegen. Daarentegen moesten wij, om de termen die op de longitudinale trillingen betrekking hebben te bepalen, de onderstelling maken dat λ evenredig met μ verandert. Daar echter de transversale trillingen een grooter aandeel in de warmtebeweging hebben dan de longitudinale is er eenige kans dat de door *deze* onderstelling ingevoerde fout niet groot zal zijn.[1])

Wij spraken reeds van de overeenkomst die er tusschen het in de §§ 11—14 behandelde vraagstuk en dat der thermische uitzetting bestaat. De torsie in het eene geval speelt dezelfde rol als de warmtebeweging in het andere, en de in de beide vraagstukken met q aangeduide grootheden komen met elkaar overeen; ook de analogie in de mathematische behandeling valt in het oog. Een uitzetting van den draad zal ook plaats hebben als hij torsieschommelingen uitvoert en eveneens, zooals Poynting opmerkt, als torsieschommelingen zich erin voortplanten. Dergelijke verschijnselen doen zich in het algemeen voor als een veerkrachtig lichaam door golven doorloopen wordt en dit leidt onmiddellijk, als men nl. vooral de zeer korte golven in het oog vat, tot een inzicht in het wezen der thermische uitzetting.

[1]) Deze mededeeling was reeds gedrukt toen ik een verhandeling van Förster-ling (Ann. d. Phys. 47 (1915), p. 1127) leerde kennen, die beschouwingen bevat, waarmede de bovenstaande eenige overeenkomst vertoonen.

Het verdient ten slotte de aandacht dat de in het voorgaande besproken verschijnselen wel in hoofdzaak bepaald worden door de verandering die de elasticiteitsconstanten door een voorafgaande deformatie ondergaan, maar dat zoowel in de vergelijking (17) als in (29) en (30) termen voorkomen, die onafhankelijk van die verandering zijn.

Natuurkunde. — De Heer JULIUS biedt eene mededeeling aan: *„Anomale dispersie en Fraunhofersche lijnen". Weerlegging van geopperde bezwaren.* (Eerste gedeelte).

Wanneer men overweegt dat de zichtbare deelen der zon, zooals algemeen aangenomen wordt, gasvormig zijn en dat dus bijna de geheele zonnestraling uitgestrekte, dooreenwarrelende gasmassa's moet hebben doorloopen, is men wel genoodzaakt, in de bestudeering van de voortplanting van het licht door zoodanige middenstoffen een der grondslagen te zien voor de verklaring van het zonnebeeld in al zijne bijzonderheden. Eenige krachtige pogingen die onlangs gedaan zijn om te bewijzen dat lichtbreking weinig invloed heeft op zonneverschijnselen [1]), en dat men van eene ruime toepassing der dispersietheorie op astrophysische vraagstukken niet veel goeds te verwachten heeft, kunnen dus slechts als een nuttig tegenwicht worden beschouwd tegen een mogelijke neiging om aan de gevolgtrekkingen uit de theorie der anomale dispersie al te groote beteekenis toe te kennen.

Gestrenge kritiek op die gevolgtrekkingen is zeer zeker gerechtvaardigd en ook welkom, want de opmerkelijke veelzijdigheid en kneedbaarheid van de dispersietheorie der zonneverschijnselen maakt dat men groot gevaar loopt hare toepassing te overdrijven. Tegen dit gevaar moeten de voorstanders der theorie voortdurend op hun hoede worden gehouden.

De volgende bladzijden zullen dan ook hoofdzakelijk gewijd zijn aan een nauwgezette overweging van de *argumenten*, aangevoerd

[1]) ANDERSON, Astrophysical Journal **31**, 166, 1910.
GOUY, Comptes rendus **157**, 1111, 1913.
BRUNT, Monthly Notices R. A. S., **73**, 568, 1913.
EVERSHED, The Observatory No. 479, p 388, 1914.
ST. JOHN, Astrophysical Journal **41**, 28. 1915; Mt. Wilson Contr. No. 93.
ST. JOHN, Proc. Nat. Acad. Sc. **1**, 21, 1915.
ADAMS and BURWELL, Astrophysical Journal **41**, 116, 1915; Mt. Wilson Contr. No. 95.
ADAMS and BURWELL, Proc. Nat. Acad Sc. **1**, 127, 1915.
Wij zullen ons in dit opstel beperken tot de bespreking van argumenten en onderwerpen die behandeld kunnen worden zonder in te gaan op vraagstukken van licht-theorie Het beantwoorden van enkele der bezwaren, geopperd door GOUY en BRUNT, stellen wij dus tot een volgende gelegenheid uit.

door tegenstanders van het denkbeeld dat onregelmatige straalbreking en anomale dispersie waarschijnlijk zeer belangrijke factoren zijn bij het tot stand komen van vele astrophysische verschijnselen, die men gewoon is aan andere oorzaken toe te schrijven.

Als inleiding tot dit onderzoek wensch ik de aandacht te vestigen op zekere uitspraken en beweringen, die niet het karakter dragen van argumenten, maar die uitdrukking geven aan *opvattingen* betreffende den astrophysischen tak der anomale dispersietheorie in het algemeen.

Bespreking van opvattingen.

Er schijnt eenig misverstand te bestaan zoowel wat het uitgangspunt als wat de aanspraken van die theorie betreft. Voor een deel is dit wellicht toe te schrijven aan het gebruik dat somtijds gemaakt wordt van het woord „gezichtsbedrog" bij een niteenzetting van de gronddenkbeelden der theorie. Wanneer een schrijver begint met mede te deelen dat de waargenomen verschijnselen, zooals protuberanties, flits-spectra, flocculi, verplaatsingen van Fraunhofersche lijnen, volgens deze zienswijze in hoofdzaak worden teweeggebracht door anomale lichtbreking in de zonneatmosfeer, en hij er dan op laat volgen: „zoodat wij bij de bestudeering ervan ons bezighouden met gevallen van gezichtsbedrog" [1]), dan wekt dit bij sommige lezers allicht eenigen tegenzin tegen het onderwerp. Geen waarnemer vindt het aangenaam te hooren dat hij de dupe is geweest van gezichtsbedrog. De ongunstige stemming is dan echter veroorzaakt door het verkeerd gebruik van dat woord [2]).

Bij werkelijk „gezichtsbedrog" heeft men te doen met een moeilijkheid in het juiste waardeeren van de betrekkelijke afmetingen, of liggingen, of misschien kleuren, der onderdeelen van een tafereel of figuur. Het geloof aan het bestaan van een zekere betrekking tusschen de deelen dringt zich aan ons op, doch bij nauwkeuriger onderzoek blijkt die betrekking toch niet te bestaan. Ons oordeel betrof daarbij alleen het *gezichtsbeeld*; de uitspraak die wij deden hing voor een groot deel af van ons vermogen om juist waar te nemen, en wij zouden dus liever niet gefopt zijn door de moeilijkheden van het schatten. De physische oorsprong van het tafereel heeft met deze kwestie niets te maken. [3])

[1]) St. John. Proc. Nat. Acad. of Sc. I, 21, 1915.

[2]) Tot mijn spijt heb ik zelf het woord ook eens in de verkeerde beteekenis gebezigd (Astron. Nachr. No. 3824, Bd. 160, S. 141; Physik. Zeitschr. 4, 133, 1902).

[3]) Een voorbeeld van echt gezichtsbedrog is toevallig te zien op plaat I tegenover blz. 19 van mijn verhandeling „Radial Motion in Sun-spots?" Astroph. Journal 40. Het bovenste spectrum toont daar enkele (vijf) scherpe heldere emmissielijnen van

Onderscheidt men daarentegen verschillende *physische verklaringen* van een zichtbaar verschijnsel, dan mag men niet één daarvan met den naam „gezichtsbedrog" bestempelen. Onderstellen wij eens dat twee jongens, die beide wat van natuurkunde weten, nooit iets gehoord of gezien hadden van de zee, en nu voor het eerst in de verte de branding zien op de kust. Een van hen zal misschien zeggen: ik zie strepen en plekken van een witte vloeistof, als melk, die opduiken en bewegen en weer verdwijnen in blauw-groen water. Neen, zegt de ander, ik vind het veel waarschijnlijker dat het alles water is, en dat de witte vlekken veroorzaakt worden door terugkaatsing en breking van het daglicht in schuim. Zoolang als de jongens niet op het strand kunnen komen, zullen zij hunne waarnemingen moeten verscherpen en uitwerken en theorieën mogen maken; maar van geen van beiden kan men beweren dat hij zich met gezichtsbedrog bezighoudt.

Wat de oorzaak ook moge zijn van de lichtverdeeling in de gezichtsbeelden die wij aanduiden met de namen zonnevlekken, protuberanties, enz., er moet aan die verschijnselen een zekere stofverdeeling beantwoorden; zij zijn dus in elk geval „reëele dingen"; en de verplaatsing van een Fraunhofersche lijn is een „reëel effect", zij moge dan veroorzaakt zijn door beweging in de gezichtslijn, of door drukking, of door anomale dispersie. De betrouwbaarheid van zulke verschijnselen als grondslagen voor eene physica van de zon is volstrekt niet verminderd nu het noodig blijkt ze te beschouwen als afhankelijk van een physisch proces, dat bij hare verklaring tot nu toe was over 't hoofd gezien.

Misschien is er wel eenige grond om te verwachten dat de anomale dispersietheorie „vele van de thans gevolgde richtingen bij het onderzoek van zon en sterren sterk zal wijzigen of onnoodig maken" [1]) omdat zij andere vragen naar den voorgrond zou kunnen brengen; maar men behoeft volstrekt niet te vreezen dat zij „van vele problemen die den onderzoeker bezighouden de oplossing practisch onmogelijk zou maken" [2]); de oplossingen zullen wellicht alleen

---

den lichtboog die niets te maken hebben met het interferentieverschijnsel betreffende NO_2. Ten opzichte van die lichte lijnen schijnen de donkere lijnen van het spectrum (die wij op het eerste gezicht ook voor doorloopende rechte lijnen houden) *scheef* te staan. De schijnbare donkere lijnen zijn echter opgebouwd uit hellende stukken, die niet aansluiten, doch ten opzichte van elkaar verschoven zijn (tengevolge van anomale dispersie), en wij krijgen nu den valschen indruk dat die onderstelde rechte lijnen in hun geheel scheef staan.

[1]) St. John, Proc. Nat. Acad. of Sc. I, 21, 1915.

[2]) St. John, l. c.

maar eenigszins anders uitvallen dan verwacht werd uit het oogpunt van de andere theorieën.

Volgens St. John is er „in de gevolgtrekkingen uit die theorie een zekere mate van vaagheid, voortspruitende uit hare zeer groote buigzaamheid, waardoor het moeilijk is hare aanspraken quantitatief te toetsen". [1]) Naar mijne meening heeft deze theorie niet „vaagheid" als eigen kenmerk, maar heeft zij de mogelijkheid doen inzien dat de grondslagen van andere theorieën wel eens min of meer vaag konden zijn, want zij heeft rechtmatigen twijfel geopperd aan de rechtlijnigheid der voortplanting van het licht (vooral van het zoogenaamde *R*-licht en *V*-licht) door de zonnegassen. De anomale dispersie-theorie heeft er ons vervolgens toe gebracht, te zoeken naar *regelmatige* gevolgen van *onregelmatige* straalbreking, en zoo te streven naar het brengen van eenige orde en klaarheid in wat op het eerste gezicht een hopeloos ingewikkelde toestand leek. Een van hare voornaamste aanspraken is dus juist, vaagheid te hebben bestreden.

Zijn er voldoende redenen om aan te nemen dat de onregelmatige gradienten van optische dichtheid die de theorie noodig heeft, werkelijk bestaan? Adams en Burwell zeggen [2]): „De meeste zonnewaarnemers zouden wenschen dat eenig meer direct bewijs voor het bestaan van zulke gradienten geleverd werd, onafhankelijk van de noodzakelijkheid om ze aan te nemen ten einde daardoor steun te geven aan de hypothese der anomale refractie, te meer omdat die gradienten een blijvend kenmerk van den toestand zouden moeten zijn".

Ik was eenigszins verbaasd deze opmerking aan te treffen, omdat het gevraagde nadere bewijs vervat is in mijn verhandeling: „Over de uitlegging van fotosfeerverschijnselen" [3]). De voornaamste daarin medegedeelde feiten, argumenten en berekeningen zijn onafhankelijk van de anomale dispersie-theorie; en onze conclusie dat de zon, ondanks haar schijnbaar scherpe begrenzing, gasvormig zijn kan tot ver beneden het fotosferisch niveau, en dat moleculaire verstrooiing de hoofdoorzaak is van de geleidelijke vermindering der helderheid naar den rand, heeft nieuwen steun gevonden in de uitkomst van een theoretisch onderzoek door Schwarzschild [4]). Wij kunnen dus

[1]) St. John, l. c.

[2]) Adams and Burwell, Astroph. Journ. **41**, 140, 1915; Mt. Wilson Contr. No. 95, 25, 1915.

[3]) Versl. Afd. Natuurk. XXII, 64, 1913; Astrophysical Journal **38**, 129, 1913.

[4]) Schwarzschild, Ueber Diffusion und Absorption in der Sonnenatmosphäre. Sitzungsber. Berlin 1914.

veilig aannemen dat de stralen van het gemiddelde zonlicht uit plaatsen afkomstig zijn, waar de gemiddelde dichtheid van het gasvormige medium grooter is dan die van den dampkring aan de oppervlakte der aarde. Afwisselingen van dichtheid, ruim voldoende om kromming van lichtstralen te veroorzaken in een mate zooals onze theorie dat onderstelt, moeten zoo goed als zeker aangetroffen worden op de banen dier lichtbundels. Niemand toch zal ontkennen dat er beweging is in de zon. Zelfs indien de relatieve snelheden van verschillende deelen der fotosferische gasmassa nooit het bedrag van 0,5 kilometer per seconde te boven gingen (een schatting die astronomen, gewoon aan snelheden van honderden kilometers, laag zullen noemen) [1]), zouden zulke bewegingen toch nog tienmaal zoo snel wezen als aardsche stormen. Daarmee zouden noodzakelijk gepaard gaan drukgradienten en plaatselijke dichtheidsvariaties veel grooter dan die, waarmede onze meteorologen te maken hebben. Bovendien moeten vertikale convectiestroomen in het gasmengsel plaatselijke verschillen van temperatuur en van samenstelling veroorzaken, die evenals de drukverschillen aanleiding geven tot het ontstaan van onregelmatige gradienten van optische dichtheid [2]).

Men kan niet ontkomen aan de gevolgtrekking dat het inderdaad een wonder zijn zou wanneer in een medium, verkeerende in den genoemden toestand van matige beweging, zulke onregelmatige gradienten *niet* voorkwamen, en dat twijfel aan hun bestaan zelfs een ongerijmdheid zou zijn in den gedachtengang van hen, die zich voorstellen dat in de zichtbare lagen der zon een voortdurende

---

[1]) Als bovenste grens is 0,5 K.M p. sec. gekozen omdat volgens HANSKY (Mitteil. Pulkowo, III, No. 25, 1908) de snelheid der eigen-beweging van zonnevlekken hoogstens 0,4 K.M. en gemiddeld slechts 0,15 K.M. per sec. is. Zijn nu zonnevlekken vortices, dan zijn hunne bewegingen werkelijke verplaatsingen van stof. De snelheid van de materie die om de vortices circuleert, moet van dezelfde orde van grootte zijn.

HANSKY heeft ook de snelheden van granulaties bepaald. Deze varieerden tusschen de vrij nauwe grenzen 2,8 en 4,8 K.M. per sec. In dit geval echter is er geen voldoende grond om aan te nemen, dat zich met die waargenomen snelheid *stof* beweegt. Wij onderstellen, in den gedachtengang van onze theorie, dat we hier te doen hebben met de voortplanting van verdichtingsgolven, als bij geluid. De snelheid van zulke golven in een mengsel van waterstof, helium en sporen van andere gassen bij 6000° zou juist tusschen de genoemde grenzen vallen.

[2]) Gevallen van luchtspiegeling bewijzen, dat zelfs de vertikale gradient der optische dichtheid van onzen dampkring kan worden omgekeerd door een matigen temperatuur-gradient. Straalkromming van een grootte zooals die voorkomt bij luchtspiegeling, zou zeer duidelijke refractie-effecten teweegbrengen op de zon, waar de lichtwegen door de gasvormige middenstof zooveel langer zijn, en de waarschijnlijke richtingsveranderingen der stralen dus grooter.

radiale circulatie van metaaldampen bestaat met wisselende snelheden van enkele kilometers per seconde, en die bovendien nog gelooven aan het vaak voorkomen van uitbarstingen van stof met snelheden van honderden kilometers per seconde.

Heeft men eenmaal de zeer groote waarschijnlijkheid ingezien van het bestaan der onregelmatige gradienten die onze theorie behoeft, dan kan de rol die refractie en anomale dispersie spelen in het tot stand komen van de hoofdverschijnselen der zon niet langer worden miskend.

Een noodzakelijk gevolg van onze hypothese dat de lichtverdeeling in het zonnebeeld overal onder den merkbaren invloed van straalbreking verkeert, is, dat wij genoodzaakt zijn *elk* zonneverschijnsel in de eerste plaats uit dit oogpunt te onderzoeken. Doen wij dit, dan ligt daarin geenszins opgesloten dat wij de toepasselijkheid van het beginsel der anomale dispersie overschatten en te ver drijven. Wanneer maar geen bijhypothesen of kunstmatige onderstellingen worden ingevoerd, kan het geen kwaad dat wij ons afvragen, welke logische gevolgtrekkingen gemaakt kunnen worden als wij uitsluitend letten op anomale dispersie; en wanneer dan een zonneverschijnsel niet bevredigend verklaard kan worden als een zuiver effect van straalbreking of verstrooiing, zijn er gelukkig verscheidene andere physische oorzaken denkbaar, die wij beproeven kunnen. Immers de mogelijkheid dat andere invloeden, zooals selectieve emissie en absorptie, beweging, drukking, magnetische en electrische velden, temperatuur, radio-activiteit, enz. medewerken om de verschijnselen voort te brengen, wordt door de anomale dispersie-theorie allerminst ontkend, en is met haar beginsel volkomen vereenigbaar.

Intusschen blijkt merkwaardigerwijze, dat het in vele gevallen nauwelijks noodig is om, althans waar het een eerste benadering geldt, die andere beginselen te hulp te roepen, daar de hoofdtrekken van een zeer groot aantal zonneverschijnselen onmiddellijk af te leiden zijn uit de dispersie-theorie, wanneer wij ons slechts goed trachten voor te stellen hoe zich het licht moet voortplanten in een uitgestrekt gasmengsel met matige circulatie. Langs dezen weg wordt in onze voorstelling van zonneverschijnselen meer samenhang gebracht dan oudere theorieën in staat waren te geven. Het zoo gevormde algemeene begrip van de zon is natuurlijk verre van volledig, maar het kan worden uitgebreid en verbeterd door rekening te houden met andere physische wetten.

Misschien zal dit overzicht van de grondslagen en aanspraken der anomale dispersie-theorie van zonneverschijnselen thans ook Adams en Burwell kunnen bevredigen, die het als eene minder gunstige eigen-

aardigheid van deze theorie gevoelden, dat hare aanhangers „toch ook het bestaan op de zon aannemen van nagenoeg alle dezelfde werkingen en invloeden, die anderen noodig hebben voor de meer gebruikelijke verklaringen" [1]). Dit zou namelijk, volgens hen, de theorie vrijwel overbodig maken.

Qualitatief opgevat, is de aangehaalde bewering volkomen juist, maar kan zij niet gelden als een bezwaar tegen het invoeren in de astrophysica van een nieuw, behoorlijk vaststaand physisch beginsel, en maakt zij de toepassing ervan niet overbodig. Uit quantitatief oogpunt bezien is de bewering echter onjuist; want de aanhangers der dispersie-theorie behoeven geenszins te onderstellen dat de elementen op de zon zich *met zulke enorme snelheden* door elkander bewegen, en kunnen zich vrij houden van zekere gewrongen hypothesen en physisch onwaarschijnlijke gevolgtrekkingen, waarmede vele beoefenaren der zonnephysica verlegen zitten.

Bespreking van argumenten.

I. *Invloed van Fraunhofersche lijnen op elkander.*

In December 1913 kwam de gedachte bij mij op dat, volgens de dispersie-theorie, tusschen Fraunhofersche lijnen die zeer dicht bij elkander liggen een zekere wisselwerking moet bestaan, onafhankelijk van de vraag tot welke elementen die lijnen behooren [2]). Daar de gangbare verklaring van het zonnespectrum, die berust op de wetten van emissie en absorptie met inachtneming van het principe van Doppler, het Zeeman-effect en het drukking-effect, nooit de mogelijkheid van een dergelijke wisselwerking heeft doen vermoeden, noch in staat scheen rekenschap ervan te geven, zou de feitelijke ontdekking van het voorspelde verschijnsel een uiterst krachtig argument zijn ten gunste van de hypothese dat de duisterheid der Fraunhofersche lijnen in hoofdzaak aan anomale dispersie moet worden toegeschreven. Uit de theorie kon echter vooralsnog alleen maar het algemeen karakter van het verschijnsel worden afgeleid, doch niet hoe groot de lijnverplaatsingen, op weerkeerigen invloed berustende, gemiddeld moesten zijn.

Geschikte gegevens om bovengenoemde gevolgtrekking uit de theorie te kunnen toetsen hoopte ik te vinden in de metingen van St. John betreffende het Evershed-effect in zonnevlekken [3]). Onder

[1]) Adams and Burwell, Astrophysical Journal, **41**, 143, 1915; Mt. Wilson Contr. No. 95, 28.

[2]) Mits die elementen in dezelfde lagen van het gasmengsel aanwezig zijn.

[3]) St. John, Astrophysical Journal **37**, 322, 1913; Mt. Wilson Contr. No. 69.

de 506 lijnen der tabel van St. John vond ik 82 leden van enge paren, waarvan men met het oog op hun niterlijk en plaatsing rederlijkerwijze verwachten kon, dat zij volgens de theorie een bepaalden invloed van de andere leden zouden toonen. Het was moeilijk om billijke grenzen te trekken bij het uitkiezen der paren en het vaststellen van de „normale" of „standaard"-verplaatsingen die voor vergelijking moesten dienen; ik heb dit onbevooroordeeld trachten te doen. Het resultaat scheen in overeenstemming te zijn met de theorie, en ik onderwierp de zaak met vertrouwen aan het oordeel van andere onderzoekers. [1]).

Enkele maanden later publiceerde St. John het uitvoerige artikel [2]) waarin hij de wijze waarop ik zijne waarnemingen behandeld had zeer streng kritiseerde, in verscheidene opzichten terecht. De moeilijkheden om de op Mount Wilson verkregen gegevens geheel naar waarde te gebruiken met vermijding van alle vooringenomenheid, had ik niet overwonnen. St. John bracht eenige veranderingen in de wijze waarop de gemeten verplaatsingen werden gegroepeerd en vergeleken, voegde een aantal weggelaten lijnparen en ook verscheidene nieuw gemetene aan het materiaal toe, en kwam zoo tot het resultaat dat er in het geheel geen aanduiding van wederzijdschen invloed van Fraunhofersche lijnen bestond.

Hoewel St. John's verbeterde bewerking van de gegevens mij heeft overtuigd, dat bij het Evershed-effect de bedoelde wederzijdsche invloed niet zoo duidelijk zichtbaar is als mijne gebrekkige behandeling van die metingen hem had doen schijnen, geloof ik toch nog dat later onderzoek het bestaan ervan aan den dag zal brengen.

Deze overtuiging heeft onlangs krachtigen steun gekregen door de ontdekking van S. Albrecht dat in het *algemeene zonnespectrum* die ijzerlijnen, welke begeleiders op korten afstand hebben, inderdaad stelselmatig verschoven zijn in volkomen overeenstemming met de voorspelling der anomale dispersie-theorie [3]). De gevonden orde van grootte van het effect kan aldus worden beschreven: voor een gemiddelden afstand tusschen de elkander influenceerende lijnen van 0,22 Å was de gemiddelde verschuiving 0.007 Å indien zij naar den kant van het violet, en 0,005 Å indien zij naar den kant van het rood gericht was.

Dat het St. John mislukte, wederzijdschen invloed te vinden bij het Evershed-effect, aan Albrecht daarentegen gelukte het voor-

[1]) Astrophysical Journal **40**, 1, 1914. Versl. Natuurk. Afd. XXII, 1243, 1914.
[2]) St. John, Astrophysical Journal **41**, 28, 1915; Mt. Wilson Contr. No. 93.
[3]) S. Albrecht, Astrophysical Journal **41**, 333, 1915.

spelde verschijnsel aan te toonen in het algemeene zonnespectrum, is niet onbegrijpelijk; want wij kunnen gemakkelijk aantoonen dat in het laatste geval het effect merkbaar grooter zijn moest dan in het eerste.

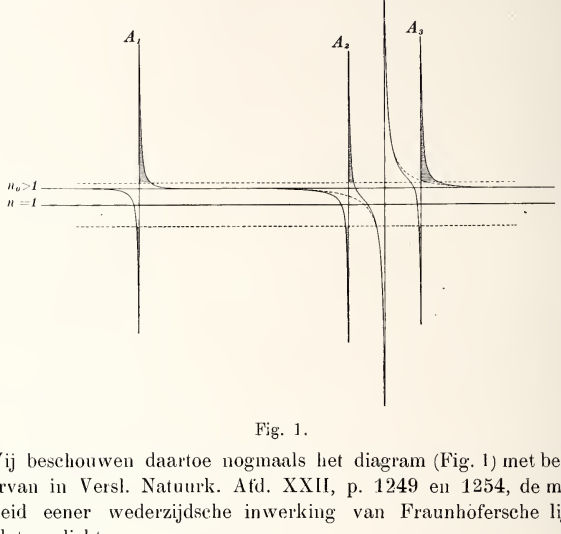


Fig. 1.

Wij beschouwen daartoe nogmaals het diagram (Fig. 1) met behulp waarvan in Versl. Natuurk. Afd. XXII, p. 1249 en 1254, de mogelijkheid eener wederzijdsche inwerking van Fraunhofersche lijnen werd toegelicht.

De waarde n_o die de brekingsindex hebben zou in het beschouwde deel van het spectrum indien daar *geen* absorptielijnen waren, is hier ondersteld te zijn >1. Een lijn B, daar aanwezig, zal nu den bekenden invloed op de dispersiekromme hebben, waarbij de brekingsindices worden verlaagd aan den violetten, verhoogd aan den rooden kant, zooals aangeduid is door de gedeeltelijk gestippelde kromme lijnen. Een lijn A zou nu, als zij alleen stond, haar eigen anomalie in de dispersiekromme brengen, zooals geteekend in A_1. Ligt A dicht bij B, in een der posities A_2 of A_3, dan zal die anomalie eenigszins anders van vorm zijn, daar zij nu gebouwd wordt op een der takken van de door B bepaalde dispersiekromme. Het lichtbrekend vermogen der middenstof, dat uitgedrukt wordt door $n-1$, zal dus verschillend zijn in de drie gevallen, voorgesteld door A_1, A_2 en A_3.

Alleen die golven voor welke de absolute waarden van $\pm (n-1)$ een zekere grenswaarde te boven gaan, zullen in merkbare mate bijdragen tot de vorming der Fraunhofersche lijn, en zullen in de buitenste deelen van een wervelgebied (een zonnevlek) zich langs voldoende gekromde banen voortplanten om aanleiding te geven tot onderscheidbare brekingseffecten in het spectrum van de penumbra.

In de figuur hebben we dit tot uitdrukking gebracht door twee stippellijnen te trekken op gelijke afstanden boven en beneden de lijn $n = 1$. We mogen dus aannemen dat slechts die deelen van de dispersiekromme, welke gelegen zijn buiten de tusschen die stippellijnen begrepen strook, van beteekenis zijn voor de vorming der dispersiebanden, welke de ware absorptielijnen omhullen. Het R-licht, beantwoordende aan het gearceerde gebied boven de strook, veroorzaakt de rood-verplaatsing die waargenomen wordt aan den peripheren kant der penumbra; het V-licht, beantwoordende aan het gearceerde gebied beneden de strook, brengt de violet-verplaatsing aan den centralen kant teweeg.

Vergelijken wij nu voor de lijnen A_1, A_2 en A_3 de horizontale afstanden tusschen de „zwaartepunten" [1]) hunner R- en V-gebieden, dan is het terstond duidelijk dat die afstand bij A_2 kleiner is dan bij A_1, en bij A_3 grooter dan bij A_1; en ook zien wij in de figuur dat het verschil tusschen de gevallen A_3 en A_1 niet zoo treffend is als dat tusschen de gevallen A_2 en A_1. Dit is de wijze waarop, volgens de theorie, wederzijdsche invloed tot uiting komt in de grootte der relatieve verplaatsingen bij het EVERSHED-effect. Wij noemen het: *geval α*.

In het algemeene spectrum van de zonneschijf, buiten de vlekken, werken het R-gebied en het V-gebied beide mede aan de vorming van de Fraunhofersche lijn door onregelmatige breking en door verstrooiing. Vergeleken met den ongestoorden toestand A_1 zal A_2 verschoven schijnen naar het violet, A_3 naar het rood, maar een weinig minder. Dit is het effect zooals ALBRECHT het gevonden heeft. Wij noemen het: *geval β*.

Nu is het duidelijk dat zoowel van het R-gebied als van het V-gebied het „zwaartepunt" een weinig naar het violet verplaatst is bij den toestand A_2 als we dien vergelijken met den toestand A_1; het *gemiddelde* van die twee verschuivingen is wat wij waarnemen als „invloed" van B op A in het geval β.

[1]) De uitdrukking „zwaartepunt" wordt hier slechts bij afkorting gebezigd. Streng genomen zal de plaats die men aan de lijnen toekent afhankelijk zijn van overwegingen, die natuurlijk eenigszins verschillend zijn van die, welke gelden bij het bepalen van de zwaartepunten der bedoelde vlakke figuren.

In geval α daarentegen hebben we te maken met de fijnere bijzonderheid dat het zwaartepunt van het R-gebied iets meer verplaatst is dan dat van het V-gebied; het *verschil* van die twee verschuivingen bepaalt de vermindering die B teweegbrengt in het EVERSHED-effect van A.

Daar nu in geval β de orde van grootte der verplaatsingen door wederzijdschen invloed bleek te zijn 0.006 Å, kan men in geval α nauwelijks meer dan 0.002 Å en misschien nog minder, als gemiddelde waarde verwachten, zelfs indien aan de afzonderlijke verschillen „gewicht" werd toegekend op de wijze als voorgesteld door ALBRECHT, en indien lijnen, die men kan verdenken van onder merkbaren invloed te verkeeren van buurlijnen aan *beide* kanten, uit de lijst waren weggelaten.

Het negatieve resultaat van ST. JOHN is op grond van deze overwegingen verklaarbaar. ST. JOHN's bewering dat men, door het gegeven waarnemingsmateriaal aangaande het EVERSHED-effect te onderzoeken op „wederzijdschen invloed", de anomale dispersietheorie thans reeds „quantitatief en definitief" zou kunnen toetsen, was voorbarig. Een positief resultaat zou wel is waar een qualitatieve bevestiging geleverd hebben, maar het negatieve resultaat liet de kwestie hangende. En nu het bestaan van wederzijdschen invloed in andere gevallen duidelijk is aangetoond door ALBRECHT, twijfelen wij niet of het verschijnsel zal ook bij het EVERSHED-effect wel gevonden worden[1]).

Misschien is het niet overbodig op te merken, dat de absolute grootte van de door buurlijnen veroorzaakte verplaatsingen (volgens ALBRECHT gemiddeld 0,006 Å) geenszins geacht kan worden nu ook min of meer een maat te zijn voor het aandeel dat anomale dispersie heeft in de verschijnselen van het Fraunhofersche spectrum. Dat aandeel moet vele malen grooter zijn. De wederzijdsche invloed is slechts een eigenaardig *differentiaal*-effect, waardoor het *integraal*-effect (d. i. nagenoeg de geheele breedte van de Fraunhofersche lijn) zijn wezen openbaart. Slechts indien de Fraunhofersche lijnen *in*

[1]) Verplaatsingsverschillen van deze soort zijn volstrekt niet evenredig aan de sterkte der influenceerende lijnen. Wanneer men de verschillende mogelijke gevallen van lijnverplaatsing die door diagrammen van het type van Fig. 1 kunnen worden toegelicht, zich voorstelt en analyseert, ontdekt men gemakkelijk de fout in de bewering van ST. JOHN, (Mt. Wilson Contr. No. 93, p. 1) dat de breede schaduwen van zulke zeer sterke lijnen als H en K nu juist de plaats zouden zijn, waar wederzijdsche invloed (in het EVERSHED effect), indien die bestond, sterk aan den dag zou moeten komen. Daar een volledige uitwerking van deze kwestie meer plaats zou vorderen dan er hier aan kan worden gegeven, laat ik haar over aan den lezer, die den sleutel vinden kan in de opmerking, dat in zulke breede schaduwen of „vleugels" de *helling* van de kromme n_o vrij gering is.

hoofdzaak aan anomale dispersie moeten worden toegeschreven, zullen zij een weerkeerigen invloed van de beschreven soort en grootte kunnen vertoonen.

Een andere uiting van wederzijdsche inwerking, een gevolg van accumulatie van de werking van vele lijnen, is het fluctueeren van n_0 langs het spectrum. Vele van de kleine onregelmatige golflengteverschillen tusschen lijnen van het zonnespectrum en de correspondeerende lijnen zooals die in het laboratorium worden waargenomen, berusten waarschijnlijk op dergelijke gevolgen van anomale dispersie.

Voor wij dit hoofdstuk afsluiten zij nog de aandacht gevestigd op het vrij groote aantal gevallen die uitzonderingen schijnen te vormen op den regel, door de theorie geeischt. Albrecht vond, dat als de influenceerende lijn zich aan den rooden kant bevond, 11 procent van de lijnen een effect gaven dat van het gemiddelde in teeken verschilde, terwijl als de influenceerende lijn aan den violetten kant lag, zelfs 26 procent tegengesteld teeken vertoonden. Dit behoeven echter geen werkelijke uitzonderingen te zijn. Immers n_0 fluctueert en kan zeer wel in sommige deelen van het spectrum kleiner dan 1 zijn, in welke gevallen de theorie een effect met het tegengestelde teeken zou vorderen. Bovendien zijn kleine onzekerheden in de golflengten der aardsche vergelijkingslijnen volstrekt niet buitengesloten.

(Wordt vervolgd.)

Scheikunde. — De Heer Schreinemakers biedt eene mededeeling aan over *„In-, mono- en divariante evenwichten"*. III.

Verbetering.

In de vorige mededeeling II moeten, zooals de lezer wel bemerkt zal hebben, de figuren 4 en 6 met elkaar verwisseld worden.

6. *Quaternaire systemen.*

In een invariant punt van een quaternair stelsel treden zes phasen op, die wij A, B, C, D, E en F zullen noemen; dit punt is dus een sextupelpunt. Van dit punt gaan dus zes kurven uit; volgens onze vroegere notatie zouden wij deze $(A), (B), \ldots . (F)$ moeten noemen; wij zullen ze hier echter door A', B', C', D', E' en F' voorstellen. Verder vindt men $\frac{1}{2}(n+2)(n+1) = 15$ bivariante velden.

Noemt men de komponenten K_1, K_2, K_3 en K_4 en stelt men deze door de hoekpunten van een regelmatigen tetraëder voor, dan kan

men elke phase, die deze vier komponenten bevat, door een punt in de ruimte voorstellen. Daar in een sextupelpunt zes phasen optreden, moeten wij dus zes punten in de ruimte en hun ligging ten opzichte van elkaar beschouwen.

In het algemeen kan deze voorstelling in de ruimte voor de toepassing op bepaalde gevallen bezwaren opleveren; wij zullen daarom later eene methode aangeven, die in elk bepaald geval gemakkelijk tot het doel voert. Wij zullen hier echter de ruimtevoorstelling gebruiken om de verschillende typen der mogelijke P,T-diagrammen af te leiden.

Beschouwt men de zes punten in de ruimte, dan kunnen deze ten opzichte van elkaar liggen zooals in de fig. 1, 3, 5 en 7.

In fig. 1 en 3 vormen zij de hoekpunten van een octoëder, nl. van een lichaam, dat door acht driehoeken begrensd wordt. In elk dezer octoëders vindt men twaalf ribben en drie diagonalen. [In fig. 1 zijn AF, EC en BD, in fig. 3 zijn AF, EC en EF de diagonalen]. In fig. 1 vindt men in ieder hoekpunt vier ribben en ééne diagonaal; in fig. 3 vindt men in de hoekpunten E en F drie ribben en twee diagonalen, in de hoekpunten A en C vier ribben en ééne diagonaal en in de hoekpunten B en D alleen vijf ribben. Daar in fig. 1 de verdeeling der ribben en diagonalen tusschen de hoekpunten symmetrisch, in fig. 3 echter asymmetrisch is, zoo zullen wij fig. 1 een symmetrischen, fig. 3 een asymmetrischen octoëder noemen.

In fig. 5 vormen vijf punten de hoekpunten van een hexaëder, waarbinnen het punt F ligt.

Laat men het zijvlak BCD weg en verbindt men F met B, C en D dan ontstaat weer een octoëder, dien wij monoconcaaf zullen noemen.

In fig. 7 vormen vier der punten de hoekpunten van een tetraëder, binnen welken de punten E en F liggen. Vereenigt men E met de punten A, B en D, het punt F met C, B en D en laat men de zijvlakken ABD en CBD weg, dan ontstaat een biconcave octoëder.

Type I. Wij zullen thans het P,T-diagram afleiden, als de zes phasen de hoekpunten van een symmetrischen octoëder vormen (fig. 1). Men kan dit lichaam beschouwen als opgebouwd uit de vier tetraëders $CABD$, $EABD$, $FBCD$ en $FBED$, die langs de ribbe BD aan elkaar sluiten.

Om de reactie tusschen de phasen van het monovariante evenwicht F' te bepalen, beschouwen wij den hexaëder $CADBE$; daar de diagonaal CE den driehoek ABD snijdt, zoo is deze reactie:

$$C + E \rightleftarrows A + B + D$$

Hieruit volgt:

$$C'\,E' \mid F' \mid A'\,B'\,D' \ldots\ldots\ldots \quad (1)$$

Om de reactie tusschen de phasen van het monovariante evenwicht E' te bepalen, nemen wij den tetraëder $ACBDF$; daar de diagonaal AF den driehoek BCD snijdt, zoo vinden wij voor deze reactie:

$$B + C + D = A + F$$

Hieruit volgt:

$$B'\,C'\,D' \mid E' \mid A'\,F' \ldots\ldots\ldots \quad (2)$$

Wij teekenen nu in een P,T-diagram (fig. 2) willekeurig de kurven E' en F'; om de gedachten te bepalen teekenen wij E' links van F'. [Ter bepaling van „links" en „rechts" van eene kurve hebben

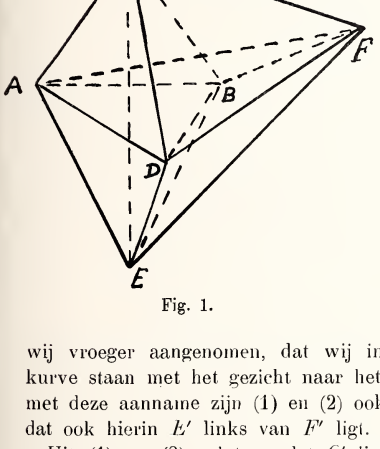


Fig. 1.

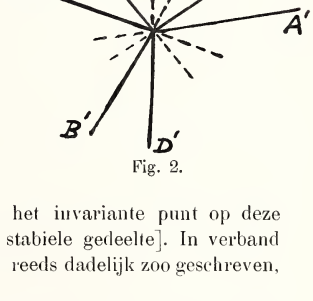


Fig. 2.

wij vroeger aangenomen, dat wij in het invariante punt op deze kurve staan met het gezicht naar het stabiele gedeelte]. In verband met deze aanname zijn (1) en (2) ook reeds dadelijk zoo geschreven, dat ook hierin E' links van F' ligt.

Uit (1) en (2) volgt nu dat C' links van F' en E' ligt; C' ligt dus, zooals in fig. 2 ook is geteekend, tusschen het stabiele deel van E' en het metastabiele deel van F'.

Uit (1) en (2) volgt verder dat de kurven B' en D' rechts van F' en links van E' liggen; zij moeten dus, zooals in fig. 2 ook is geteekend, tusschen de metastabiele deelen der kurven E' en F' liggen. De ligging van B' en D' ten opzichte van elkaar is echter nog niet bepaald; wij komen verder hierop terug.

Uit (1) en (2) volgt verder dat A' rechts van F' en E' ligt; A' ligt dus binnen den hoek, die door het stabiele deel van kurve F' en het metastabiele deel van kurve E' wordt gevormd. Daar binnen dezen hoek echter ook nog het metastabiele deel van kurve C' ligt moeten wij nog de ligging van A' ten opzichte dezer curve bepalen. Wij nemen daartoe den hexaëder $B\,C\,E\,F\,D$; daar de diagonaal $B\,D$ den driehoek $C\,E\,F$ snijdt, vinden wij:

$$C'\,E'\,F' \mid A' \mid B'\,D'. \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (3)$$

Hieruit blijkt dat C', E' en F' aan de ééne, B' en D' aan de andere zijde van A' moeten liggen; A' moet dus liggen tusschen het stabiele deel van F' en het metastabiele deel van C'.

Wij hadden, om de ligging van A' en C' ten opzichte van elkaar te bepalen, ook den hexaëder $D\,C\,E\,F\,B$ kunnen beschouwen. Daar de diagonaal $B\,D$ den driehoek $C\,E\,F$ snijdt, zoo vinden wij:

$$B'\,D' \mid C' \mid A'\,E'\,F'. \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (4)$$

In overeenstemming met het hierboven afgeleide vinden wij hier dat B' en D' aan de eene en A', E' en F' aan de andere zijde van kurve C' moeten liggen.

Om de ligging van B' en D' ten opzichte van elkaar te bepalen, moeten wij de reacties kennen die in de monovariante stelsels B' en D' optreden; wij komen later hierop terug.

Voert men weer, zooals bij de ternaire stelsels, het begrip „kurvenbundel" in, dan kunnen wij de uitkomsten op de volgende wijze uitdrukken: als de zes phasen de hoekpunten van een symmetrischen octoëder vormen, dan vormen de zes monovariante kurven in het P,T-diagram drie „tweekurvige" bundels.

Wij zouden thans ook nog de bivariante velden moeten beschouwen; daar de lezer deze echter gemakkelijk in elk der P,T-diagrammen kan aanbrengen, zullen wij dit achterwege laten. Wij komen later echter op een voorbeeld terug.

Type II. In fig. 3 vormen de zes phasen de hoekpunten van een asymmetrischen octoëder. Men kan dit lichaam beschouwen als opgebouwd uit drie tetraëders, die volgens de ribben $B\,D$ aan elkaar sluiten.

Om de ligging der kurven ten opzichte van kurve F' te bepalen beschouwen wij den hexaëder $C\,A\,D\,B\,E$; wij vinden hieruit:

$$C'\,E' \mid F' \mid A'\,B'\,D'. \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (5)$$

Om de ligging der kurven ten opzichte van kurve E' te vinden,

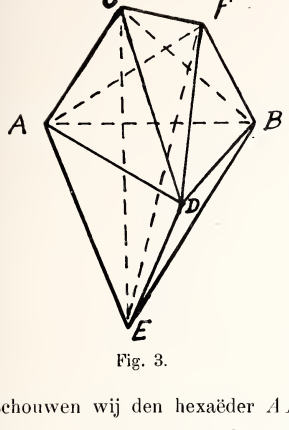


Fig. 3.

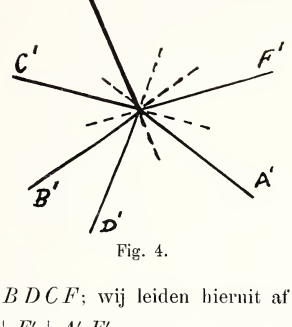


Fig. 4.

beschouwen wij den hexaëder $A\,B\,D\,C\,F$; wij leiden hieruit af:

$$B'\,C'\,D' \mid E' \mid A'\,F' \ldots\ldots\ldots \quad (6)$$

Wij teekenen nu in een P,T-diagram (fig. 4) de kurven E' en F'' en nemen hierbij E' links van F''. In verband hiermede zijn (5) en (6) ook reeds zoo geschreven, dat hierin E' links van F'' ligt.

Uit (5) en (6) volgt dat B' en D' beide rechts van F'' en links van E' liggen; zij moeten dus, zooals in fig. 4 ook is geteekend, tusschen de metastabiele deelen van E' en F'' liggen. De ligging van B' en D' ten opzichte van elkaar is hierdoor echter nog niet bepaald; wij komen hierop later terug.

Uit (5) en (6) volgt verder dat C'' links van F'' en E' ligt; C' ligt dus binnen den hoek, gevormd door het stabiele deel van E' en het metastabiele deel van F''.

Voor de ligging van A' volgt uit (5) en (6), dat A' rechts van F'' en E' moet liggen; A' ligt in fig. 4 dus binnen den hoek, die door het stabiele deel van F'' en het metastabiele deel van E' wordt gevormd. Daar deze hoek echter in twee stukken gedeeld wordt door het metastabiele deel van C'', zoo weten wij nog niet binnen welken dezer beide hoeken wij kurve A' moeten teekenen. Om dit te onderzoeken beschouwen wij den hexaëder $EBDCF$; wij vinden hieruit:

$$E'\,F'' \mid A' \mid B'\,C''\,D'. \ldots\ldots\ldots \quad (7)$$

Hiernit blijkt dat men aan de eene zijde van A' de kurven E' en F'', aan de andere zijde de kurven B', C'' en D' moet vinden.

Hieruit volgt dus dat A' moet liggen tusschen de metastabiele deelen der kurven C' en E'.

Hetzelfde hadden wij ook met behulp van den hexaëder $EABDF$ kunnen vinden; hieruit volgt:

$$E'F'|C'|A'B'D'. \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (8)$$

Hieruit blijkt nu dat men aan de eene zijde van C' de kurven E' en F', aan de andere zijde de kurven A', B' en D' moet vinden.

Uit fig. 4 blijkt dat wij de vorige uitkomsten op de volgende wijze kunnen uitdrukken:

als de zes phasen de hoekpunten van een asymmetrischen octoëder vormen, dan vormen de zes monovariante kurven in het P,T-diagram vier eenkurvige en een tweekurvigen bundel.

Type III. In fig. 5 vormen de zes phasen de hoekpunten van den hexaëder $EABDC$, binnen welken het punt F ligt. Om dezen hexaëder in een octoëder om te vormen, vereenigen wij F met de drie hoekpunten van een bepaald zijvlak van den hexaëder; wij vinden dit zijvlak op de volgende wijze. In fig. 5 stelt S het snijpunt voor van de diagonaal CE met den driehoek ABD. Wij denken ons den hexaëder nu verdeeld in 6 tetraëders, die in het punt S aan elkaar sluiten. Daar het punt S binnen den tetraëder $SBDC$ ligt, nemen wij voor het bovenbedoelde zijvlak den driehoek BDC en vereenigen het punt F dus met de punten B, C en D.

Wij kunnen het lichaam dus beschouwen als een monoconcaven octoëder, die uit de tetraëders $EABD$ en $CABD$, verminderd met $FBCD$ is opgebouwd; deze tetraëders sluiten weer, evenals in fig. 1 en 3 aan elkaar volgens de ribbe BD.

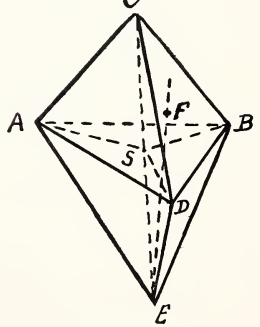


Fig. 5.

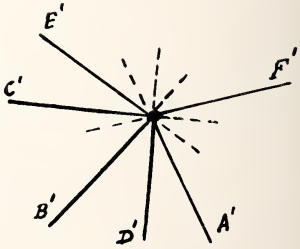


Fig. 6.

Om de ligging der kurven ten opzichte van F' en E' te bepalen, beschouwen wij den hexaëder $EABDC$ en den tetraëder $ABCD$, binnen welken het punt F ligt. Wij vinden:

$$C'E'|F'|A'B'D'. \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (9)$$

$$\text{en } A'B'C'D'|E'|F' \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (10)$$

Wij teekenen nu weer in een P,T-diagram de kurven F' en E' (fig. 6) en nemen weer E' links van F'.

In verband hiermede zijn (9) en (10) dadelijk zoo geschreven, dat ook hierin E' links van F' staat.

Uit (9) en (10) volgt dat C' links van F' en van E' moet liggen; C' moet dus liggen binnen den hoek, gevormd door het stabiele deel van E' en het metastabiele deel van F'

Uit (9) en (10) blijkt verder dat A', B' en D' rechts van F', maar links van E' moeten liggen; zij liggen dus, zooals in fig. 6 ook is geteekend, binnen de metastabiele deelen van E' en F'.

Wij moeten thans nog de ligging der drie kurven A', B' en D' ten opzichte van elkaar bepalen. Uit den tetraëder $CBDE$, binnen welken het punt F ligt, volgt:

$$F' \mid A' \mid B'C'D'E'. \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (11)$$

zoodat aan de eene zijde van A' alleen F', aan de andere zijde B', C', D' en E' moeten liggen. Kurve A' ligt dus, zooals in fig. 6 is geteekend.

De beschouwing van den hexaëder $EABDF$ levert ons:

$$E'F' \mid C' \mid A'B'D' \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (12)$$

maar leert ons niets nieuws.

Wij moeten thans nog de ligging van B' en D' ten opzichte van elkaar bepalen; wij komen hierop later terug.

Vat men de verkregen uitkomsten samen, dan kan men zeggen: als de zes phasen de hoekpunten van een monoconcaven octoëder vormen, dan vormen de zes monovariante kurven in het P, T-diagram één driekurvigen, één tweekurvigen en één eenkurvigen bundel.

Type IV. In fig. 7 vormen de zes phasen de hoekpunten van den tetraëder $ABCD$, binnen welken de punten E en F liggen. De lijn EF snijdt de driehoeken ABD en CBD; wij vereenigen nu E met A, B en D en eveneens F met C, B en D. Wij kunnen het lichaam dus beschouwen als een biconcaven octoëder, die uit den tetraëder $ABCD$, verminderd met de tetraëders $EABD$ en $FCBD$ bestaat. Deze drie tetraëders sluiten weer volgens de ribbe BD aan elkaar.

Uit de ligging der vijf phasen van het evenwicht F' ten opzichte van elkaar vinden wij:

$$E' \mid F' \mid A'B'C'D' \ldots\ldots\ldots \quad (13)$$

Voor die van het evenwicht E' volgt:

$$A'B'C'D' \mid E' \mid F' \ldots\ldots\ldots \quad (14)$$

Wij teekenen nu in een P,T-diagram (fig. 8) weer de kurven F' en E' en nemen weer E' links van F', in verband hiermede is ook in (13) en (14) E' links van F' genomen.

Uit (13) en (14) volgt nu dat de bundel der kurven A', B', C' en D' rechts van F' en links van E' moet liggen; deze kurven liggen dus, zooals in fig. 8 ook is geteekend, binnen den hoek gevormd door de metastabiele deelen van E' en F'.

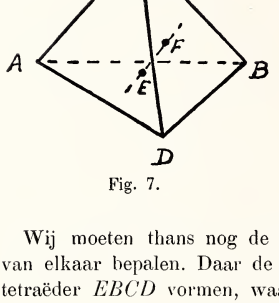


Fig. 7.

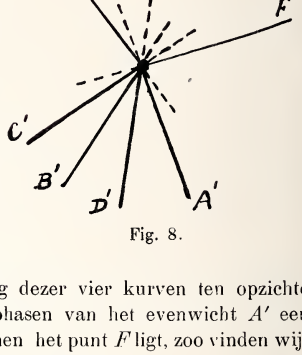


Fig. 8.

Wij moeten thans nog de ligging dezer vier kurven ten opzichte van elkaar bepalen. Daar de vijf phasen van het evenwicht A' een tetraëder $EBCD$ vormen, waarbinnen het punt F ligt, zoo vinden wij:

$$F' \mid A' \mid B'C'D'E'. \ldots\ldots\ldots \quad (15)$$

Hieruit volgt dat kurve A' moet liggen, zooals in de figuur is geteekend.

De vijf phasen van het evenwicht C' vormen den tetraëder $FABD$, waarbinnen het punt E; hieruit volgt:

$$E' \mid C' \mid A'B'D'F' \ldots\ldots\ldots \quad (16)$$

Hieruit blijkt dat kurve C' moet liggen, zooals in de figuur is geteekend.

Wij zullen later de ligging der kurven B' en D' ten opzichte van elkaar bepalen.

Wij hebben boven het volgende gevonden:

als de zes phasen de hoekpunten van een biconcaven octoëder vormen, dan vormen de zes monovariante kurven in het P,T-diagram één vierkurvige en twee éénkurvige bundels.

Ofschoon wij, zonder de ligging der kurven B' en D' ten opzichte van elkaar te kennen, toch de vier typen der P,T-diagrammen afgeleid hebben, zullen wij toch nog de ligging der kurven B' en D' ten opzichte van elkaar bepalen. Hiertoe moeten wij de ligging der vijf phasen van elk der evenwichten B' en D' beschouwen.

Wij beschouwen daartoe de lijn AF; in elk der lichamen (fig. 1, 3, 5 en 7) snijdt deze óf den driehoek BCE of den driehoek DCE. Wij nemen nu aan dat zij in elk dezer lichamen den driehoek BCE snijdt.

Daar de vijf phasen van het evenwicht D' den hexaëder $ACEBF$ vormen, wiens diagonaal AF den driehoek CEB snijdt, zoo volgt:

$$A'F' \mid D' \mid B'C'E'. \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (17)$$

De vijf phasen van het evenwicht B' vormen de hoekpunten van den hexaëder $ACDEF$. Daar volgens onze aanname de lijn AF den driehoek CDE niet snijdt, zal lijn CE den driehoek AFD snijden. Hieruit volgt:

$$A'D'F' \mid B' \mid C'E'. \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (18)$$

Uit (17) blijkt, dat men in elk der figuren 2, 4, 6 en 8 aan de eene zijde van kurve D' de kurven A' en F' en aan de andere zijde de kurven B', C' en E' moet vinden. Kurve D' moet dus liggen, zooals zij in elk dezer figuren geteekend is. Hierdoor is de plaats van kurve B' dus ook bepaald.

Wij hadden hetzelfde ook uit (18) kunnen afleiden.

In elk der P,T-diagrammen is, als men in bepaalde richting van B' uitgaat, de volgorde der kurven: B',D',A',F',E',C'. Om de beteekenis dezer volgorde in te zien bedenke men het volgende. De punten B,D en A der lichamen zijn bijzondere punten, elk op bijzondere wijze bepaald. BD is nl. de ribbe, volgens welke de tetraëders, waaruit wij ons elken octoëder opgebouwd dachten, aan elkaar sluiten. Op deze ribbe neemt het punt B weer eene bijzondere plaats in, daar wij aannamen dat de lijn AF den driehoek BCE snijdt. Ook het punt A is een bijzonder punt, daar de lijn AF den driehoek BCE snijdt.

Vergelijkt men de volgorde der kurven in de P,T-diagrammen met de volgorde der hoekpunten der lichamen, dan gaat men in deze lichamen eerst langs de ribben van B naar D en vervolgens naar A. Van A uit gaat men langs een diagonaal, dus naar F; van F uit gaat men langs de andere diagonaal, dus naar E (fig. 3, 5 en 7) of als van F geen andere diagonaal uitgaat (fig. 1), langs eene ribbe naar het punt, dat aan de andere zijde van den driehoek

ABD ligt, dus eveneens naar E. Ten slotte gaat men van E uit langs een diagonaal, dus naar C.

Vat men de boven verkregen uitkomsten samen, dan blijkt het volgende:

1°. Er bestaan vier typen van P,T-diagrammen. Vormen de zes phasen de hoekpunten van

a. een symmetrischen octoëder (fig. 1), dan vormen in het P,T-diagram de zes kurven drie tweekurvige bundels (fig. 2);

b. een asymmetrischen octoëder (fig. 3), dan vormen in het P,T-diagram de zes kurven één tweekurvige en vier eenkurvige bundels (fig. 4);

c. een monoconcaven octoëder (fig. 5), dan vormen in het P,T-diagram de zes kurven één driekurvigen, één tweekurvigen en één eenkurvigen bundel (fig. 6);

d. een biconcaven octoëder (fig. 7), dan vormen in het P,T-diagram de zes kurven één vierkurvige en twee eenkurvige bundels (fig. 8).

2°. De vier typen stemmen daarin met elkaar overeen, dat de kurven elkaar in een zelfde bepaalde volgorde opvolgen.

(*Wordt vervolgd*).

Natuurkunde. — De Heer DU BOIS biedt eene mededeeling aan uit het Bosscha-Laboratorium: „*Theorie der poolarmaturen en poolklossen.*" II.

Bij electromagneten moeten de ampèrewindingen zooveel maar eenigszins mogelijk is om en bij de polen worden aangebracht, een eisch die door mij, o.a. op grond van bijzondere metingen door M. OWEN, steeds met den meesten nadruk op den voorgrond werd geplaatst. In het Bosscha-Laboratorium zijn voor dit doel sedert 1908 een stel losse zware poolklossen in gebruik, die somtijds wel de eenige actieve ampèrewindingen in den magnetischen kring vormden. Tevens kunnen deze dienen om in coaxiale opstelling een krachtig „ijzervrij" veld te verkrijgen. Zooals reeds [1]) werd opgemerkt heerscht thans ook in de electrotechniek een streven om de veldspoelen zooveel mogelijk nabij het anker te plaatsen voorzoover de toegankelijkheid en de afkoeling hierdoor niet al te zeer worden bemoeilijkt.

[1]) H. DU BOIS, Deze Versl. **18** p. 119, 1909; **19** p. 397, 1910; Ann. d. Phys. **42**, p. 963, 1913.

Deze beperking geldt ook min of meer voor vele laboratoriumsproeven zoodat men de poolklossen dan wel dient weg te laten. Daarbij moest tot nu toe ook steeds op den eisch gelet worden om vooral het wattverbruik te beperken, daar haast geen enkel laboratorium in staat en bereid is voor één toestel over veel vermogen te beschikken. Met het oog hierop verdient het aanbeveling de stroomdichtheid van af het veldcentrum naar buiten te doen afnemen, evenals bij galvanometers. In tegenstelling met een vrij gelijkmatig gewikkelden magnetischen kring geeft een sterk gelocaliseerde wikkeling trouwens ook aanleiding tot ongewenschte storingen in de nabijheid, die zeer hinderlijk kunnen worden.

Sedert eenige jaren openbaart zich echter bij Fransche natuurkundigen juist het streven om niettegenstaande deze bezwaren meer aandacht te wijden aan veldspoelen met reusachtig wattverbruik en afkoeling door water, petroleum, vloeibare lucht (ja zelfs waterstof en helium). Gedeeltelijk is de bedoeling om deze niet enkel als ijzervrije draadklossen te benutten maar ze ook om, ja tusschen de polen te plaatsen, waardoor dus het vrije interferrum grootendeels door interpolaire windingen zou worden ingenomen. Vooral Perrin, Fabry, Deslandres en Perot [1]) hebben op dit gebied theoretische en laatstelijk ook belangrijke practische bijdragen geleverd. Vandaar benoemde de Parijsche Academie eene commissie, die een rapport [2]) heeft uitgebracht over de gunstigste voorwaarden voor de constructie van een electromagneet van groot vermogen, omstreeks 100000 Kg. wegende; tevens werd de oprichting van een magnetisch laboratorium gewenscht geacht, beschikkende over 2000 kilowatt.

De voorwaarden waaraan een ijzervrije draadklos moet voldoen ten einde met een minimum stroomenergie een zoo sterk mogelijk veld te leveren zijn met het oog op galvanometers herhaaldelijk onderzocht sedert Maxwell de aandacht op dit vraagstuk vestigde. Laatstelijk werd het behalve door Fabry (loc. cit.) ook zeer uitvoerig door Volkmann [3]) behandeld, inzonderheid ten behoeve der meest verkieslijke wikkeling van de door Rubens en mij beschreven pantsergalvanometers. De drie polaire krommen $r = const\ sin^2\ \omega$, $r = const\ sin\ \omega$, $r^2 = const\ sin\ \omega$ werden onderzocht. Zooals men weet

[1]) J. Perrin, Soc. Franç de Phys. 3 Mei 1907. C. Fabry; Journ. de Phys. (4) **9**, p. 129, 1910 H. Deslandres en H. Perot, Compt. Rend. **158** pp. 226, 658, 1914, **159** p. 438, 1914.

[2]) Mém. Acad. Sc. **53** p. 69, 1914. De hierin uitgesproken meening van P. Weiss, alsof ik laatstelijk het gebruik van poolklossen had afgeschaft, berust op een misverstand.

[3]) W. Volkmann, Dissertatie, Berlijn 1910.

dient theoretisch de draaddoorsnede in het equatoreaalvlak evenredig met r^2 te worden gekozen, m. a. w. de draaddikte moet met den voerstraal r, de stroomdichtheid $\mathfrak{C}$ derhalve omgekeerd evenredig met r^2 varieeren.

Praktisch wordt hiervan heel wat afgeweken, daar de onderafdeelingen der wikkeling slechts bij ruwe benadering door de theoretische krommen begrensd kunnen worden. Dit geldt in nog hoogere mate voor afgekoelde sterkstroomklossen waar kiloampères en kilogauss de functie overnemen van de mikroampères en mikrogauss der gevoelige galvanometers. Zoo leidt b.v. laatstgenoemde regel blijkbaar tot een veel te hevige warmte-ontwikkeling in de binnenste lagen, die juist het moeilijkste koel te houden zijn en is hij derhalve niet streng toe te passen. De theorie wordt verder beperkt doordat men de buitenmaat der klos evenmin als het wattverbruik boven een voorgeschreven bedrag kan doen toenemen. Daar echter de verschillende optimumvoorwaarden zeer „vlakke" maxima doorloopen kan men zich feitelijk aanmerkelijke afwijkingen veroorloven.

De ongetwijfeld hoogst gewenschte productie van al maar sterkere magnetische velden voor allerlei doeleinden zal met een en ander vermoedelijk rekening moeten houden, niettegenstaande ontegenzeggelijk zulke methoden hooge kosten en alsnog groote bezwaren meebrengen. Men vindt in het volgende eenige berekeningen en voorloopige proefnemingen aangaande het aldus aan de orde gestelde vraagstuk ten vervolge op de vroeger medegedeelde theorie der poolarmaturen [1]). Daarbij is het steeds in de eerste plaats de vraag hoe het sterkst mogelijke veld te verkrijgen het koste wat het wil; in de meeste gevallen zal trouwens het te onderzoeken effect door het kwadraat van het veld bepaald worden; men zal derhalve in de tweede plaats moeten nagaan hoe dit laatstgenoemde met een minimum wattverbruik kan worden teweeggebracht.

Interpolaire draadklossen. Beschouwt men een enkele „stroomlaag" TU en VW (Fig. 1) tusschen twee elementaire ringzones ydy (TV en UW) der ferromagnetische armaturen, waarvan de magnetisatie op de een of andere wijze wordt opgewekt [2]). Onderstelt men dat elk element $dxdy$ dier laag één draad, lint of anderen

[1]) H. du Bois, Deze Versl. **21** p. 355, 1912; Ann d. Phys. **42** p. 903, 1913

[2]) Behalve de uit Fig. 1 af te lezen notatie is nog de volgende gebezigd:

A, Electrisch vermogen.	$\mathfrak{C}$, Stroomdichtheid.
C, c, Constanten.	$\mathfrak{E}$, Veldintensiteit.
j, Ruimte coëfficient.	$\mathfrak{J}$, Magnetisatie.
f, Ferromagnetische factor.	σ, Specif. weerstand.

geleider bevat, waarvan de ronde, rechthoekige of willekeurig geprofileerde doorsnede $dxdy/j$ bedraagt, dan kan men j den ruimtecoëfficient (coëfficient de foisonnement) noemen.

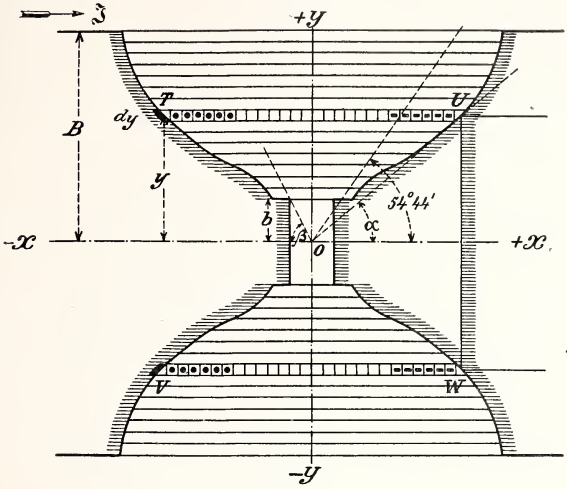


Fig. 1.

Men vindt dan voor het gezamenlijke veld

$$d\mathfrak{H} = 4\pi\left(\frac{\mathfrak{J}}{y}\sin^2\alpha\cos\alpha + \frac{\mathfrak{C}}{j}\cos\alpha\right)dy = 4\pi\mathfrak{J}\left(\sin^2\alpha + \frac{1}{f}\right)\cos\alpha\,\frac{dy}{y} \quad (1)$$

waarbij $\mathfrak{J}j/\mathfrak{C}y$ ter bekorting door f, den „ferromagnetischen factor", wordt vervangen; deze zal steeds positief zijn, daar men immers de aan $\mathfrak{C}$ en $\mathfrak{J}$ te danken velden steeds dezelfde richting zal geven. Neemt men voorloopig even aan dat α, $\mathfrak{C}y = c$, en dus ook f constant zijn dan geeft integratie naar y tusschen de grenzen b en B

$$\mathfrak{H} = 4\pi\mathfrak{J}\left(\sin^2\alpha + \frac{1}{f}\right)\cos\alpha\,\log\frac{B}{b} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

Vraagt men nu echter naar de gunstigste waarde van α, dan blijkt dat $\sin^2\alpha\cos\alpha + (\cos\alpha)/f$ een maximum vertoont voor

$$\cos^2\alpha = \tfrac{1}{3}\left(1 + \frac{1}{f}\right). \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (3)$$

Voor $0 < f < {}^1/_2$ zoude $\cos^2\alpha > 1$ worden; intusschen is dan $\alpha = 0$ de theoretische optimumhoek; binnen het interval ${}^1/_2 < f < \infty$ heeft men verder $0 < \alpha < 54°44'$ (verg. tabel). Substitueert men (3)

in (1) dan verkrijgt men als maximumwaarden

$$d\mathfrak{H} = \frac{8\pi\mathfrak{J}}{3\sqrt{3}}\left(1+\frac{1}{f}\right)^{\frac{3}{2}}\frac{dy}{y} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (4)$$

$$\mathfrak{H} = \frac{8\pi}{3\sqrt{3}}\int_{b}^{B}\left(1+\frac{\mathfrak{C}y}{\mathfrak{J}y}\right)^{\frac{3}{2}}\frac{dy}{y} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (5)$$

Men zal nu goed doen drie practische hoofdgevallen te onderscheiden naar gelang van de variatie der stroomdichtheid; x en y stellen die coördinaten der meridiaankromme voor:

1. Bij constante stroomdichtheid $\mathfrak{C}$ wordt:

$$\cos^2\alpha = \tfrac{1}{3}\left(1+\frac{\mathfrak{C}}{\mathfrak{J}y}\right) \qquad x = y\sqrt{\frac{\mathfrak{J}y+\mathfrak{C}y}{2\mathfrak{J}y-\mathfrak{C}y}} \quad . \quad . \quad (6)$$

2. In geval $\mathfrak{C} = c/y$ heeft men daarentegen

$$\cos^2\alpha = \tfrac{1}{3}\left(1+\frac{c}{\mathfrak{J}y}\right) \qquad x = y\sqrt{\frac{\mathfrak{J}y+c}{2\mathfrak{J}y-c}} \quad . \quad . \quad (7)$$

3. Voor $\mathfrak{C} = C/y^2$, volgens den boven omschreven theoretischen eisch wordt ten slotte

$$\cos^2\alpha = \tfrac{1}{3}\left(1+\frac{C}{\mathfrak{J}y^2}\right) \qquad x = y\sqrt{\frac{\mathfrak{J}y^2+C}{2\mathfrak{J}y^2-C}} \quad . \quad . \quad (8)$$

In het eerste hoofdgeval neemt $\cos\alpha$ toe met y, de armaturen zijn convex; sub 2 daarentegen is $\cos\alpha$ constant en geven dus kegelvormige armaturen het optimum; in het laatste geval vermindert $\cos\alpha$ als y toeneemt, de armaturen worden dus concaaf. In het practisch denkbare en wellicht aan te bevelen geval dat men, van de binnenste laag uitgaande met 1. constante stroomdichtheid begint en achtereenvolgens tot 2. en 3. overgaat, komt men blijkbaar tot een vorm als in Fig. 1 schematisch afgebeeld is, toevallig herinnerende aan de bij oude Rühmkorff-magneten vaak gebruikelijke poolschoenen. De irrationeele integratie van $\mathfrak{H}$ naar y volgens (5) is steeds desgewenscht uitvoerbaar; in het tweede geval wordt zij veel eenvoudiger en geeft

$$\mathfrak{H} = \frac{8\pi\mathfrak{J}}{3\sqrt{3}}\left(1+\frac{c}{\mathfrak{J}y}\right)^{\frac{3}{2}}\log\frac{B}{b}.$$

Vroeger werden naast ronde armaturen ook prismatische behandeld; hiervoor vindt men mutatis mutandis:

$$d\mathfrak{H} = 4\mathfrak{J}\left(\sin 2\alpha+\frac{1}{f}(\pi-2\alpha)\right)\frac{dy}{y} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1^*)$$

met een maximum voor

$$\cos^2\alpha = \tfrac{1}{2}\left(1+\frac{1}{f}\right); \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (3^*)$$

terwijl nu in (6), (7) en (8) in de noemers onder den wortel in plaats van 2 overal 1 dient gelezen. Intusschen lijkt de toepassing hiervan nog niet aan de orde zoodat nadere beschouwingen voorloopig achterwege kunnen blijven.

Gaat men thans over tot het onderzoek naar een economisch wattverbrnik dan vindt men ten eerste voor dat van een enkele stroomlaag

$$dA = \frac{4\pi\sigma \cot \alpha}{j} \mathfrak{C}^2 y^2 dy \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (9)$$

Een aantal werkingen van het veld zijn evenals zijn electromagnetische energie evenredig met het kwadraat en men heeft derhalve voor het wattverbruik in verhouding hiertoe volgens (1)

$$\frac{dA}{(d\mathfrak{V})^2} = \frac{\sigma j y^2}{2\pi \sin 2\alpha (f \sin^2 \alpha + 1)^2 dy} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (10)$$

Men moet dus eerst trachten den goniometrischen vorm in den noemer tot een maximum te maken en vindt als voorwaarde hiervoor de derde machtsvergelijking

$$6f^2 (\sin^2 \alpha)^3 + (8f - 5f^2)(\sin^2 \alpha)^2 + (2 - 6f) \sin^2 \alpha - 1 = 0.$$

Hieraan voldoen o. a. de volgende stellen bijeenbehoorende positieve waarden van f en $\sin^2 \alpha$ resp. $\cos^2 \alpha$; gemakshalve zijn in de twee laatste kolommen der tabel de waarden van $\cos^2 \alpha$ en α uit (3) er bijgevoegd; deze laatste zijn steeds kleiner.

$f = \frac{\mathfrak{Y} j}{\mathfrak{C} y}$	Maximum economie			Maximum veld	
	$\sin^2 \alpha$	$\cos^2 \alpha$	α	$\cos^2 \alpha = \frac{1}{3}\left(1 + \frac{1}{f}\right)$	α
0	0.500	0.500	45°	–	0°
0.238	0.600	0.400	50°46′	–	0°
0.500	0.667	0.333	54°44′	1.000	0°
0.715	0.700	0.300	56°44′	0.800	26°31′
1.333	0.750	0.250	60°	0.583	40°5′
3.750	0.800	0.200	63°26′	0.423	49°28′
∞	–	–	–	0.333	54°44′

Binnen dit interval neemt ook in geval van maximum economie α toe met f en geldt het boven opgemerkte aangaande convexe, rechte en concave armaturen; de integratie van (1) en (9) is in het eerste en derde hoofdgeval uiteraard enkel bij graphische benadering uitvoerbaar.

Daarentegen wordt zij in het 2de geval voor een bepaald stel constante waarden van α en f weer eenvoudiger en vindt men

$$\frac{A}{\mathfrak{H}^2} = \frac{\sigma j b}{2\pi \sin 2\alpha \left(f \sin^2 \alpha + 1\right)^2} \frac{\frac{B}{b} - 1}{\left(log \frac{B}{b}\right)^2} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (11)$$

Volgens (10) is $dA/(d\mathfrak{H})^2$ verder nog evenredig met σ, j en y^2; de buitenste lagen zijn dus veel minder voordeelig dan de binnenste.

Wat de numerieke waarden van $f = \mathfrak{J}/\mathfrak{C}y$ aangaat kan men voor ferrocobalt $\mathfrak{J} = 1875$ C. G. S. aannemen, voor $j = 2$ wordt dan de teller 3750; voor $\mathfrak{C}y = 7500$ C. G. S., zooals bij proeven van Deslandres en Perot [1]) heeft men juist $f = 3750/7500 = 0.500$; intusschen kunnen zoowel kleinere als grootere waarden voorkomen. Verdere berekeningen kunnen hier gevoegelijk achterwege blijven. De toepassing der bekende regelen aangaande gelijkvormige electromagnetische stelsels levert daarbij gemak op.

IJzervrije veldklossen. Stelt men in bovenstaande vergelijkingen $\mathfrak{J} = 0$, en dus $f = 0$ dan verkrijgt men onmiddellijk formules voor het speciale geval dat men enkel met het veld $\mathfrak{H}_2$ der wikkeling te doen heeft; zoo volgt uit (1) de bekende waarde

$$d\mathfrak{H}_2 = \frac{4\pi \mathfrak{C} \cos \alpha}{j} dy;$$

het is thans uiteraard gunstig $\alpha = 0$ te kiezen of althans zóó dat $\cos \alpha$ niet veel voor de eenheid onderdoet, ten minste als men met het wattverbruik kwistig wezen kan. Zuiniger is het echter te letten op de uit (10) voor $f = 0$ ontstaande formule

$$\frac{dA}{(d\mathfrak{H}_2)^2} = \frac{\sigma j y^2}{2\pi \sin 2\alpha dy},$$

die blijkbaar voor $\alpha = 45°$ een minimum vertoont. Daar er thans geen reden is om α van laag tot laag te doen varieeren, heeft men uitsluitend te letten op spoelen met trapezoïdale wikkelruimte. Bij de integratie kan men weer de drie hoofdgevallen onderscheiden:

1. Constante stroomdichtheid, zooals men zal kiezen wanneer het wattverbruik onverschillig mocht zijn:

$$\mathfrak{H}_2 = \frac{4\pi \mathfrak{C} \cos \alpha}{j} (B - b) \qquad A = \frac{4\pi \sigma \mathfrak{C}^2}{j tg \alpha} \frac{1}{3} (B^3 - b^3)$$

[1]) Bij de afleiding der formules werden alle grootheden geacht in C. G. S. eenheden gegeven te zijn; hierop dient gelet indien nu b.v. σ in Ohm cm. (10^9 C. G. S.), A in Kilowatt (10^{10} C. G. S.), $\mathfrak{H}$ in Kilogauss (10^3 C. G. S.), $\mathfrak{C}$ in Amp./mm² (10 C. G. S.) uitgedrukt wordt.

$$\frac{A}{\mathfrak{H}_3^2} = \frac{\sigma j b}{2\pi \sin 2\alpha} \frac{\left(\frac{B}{b}\right)^3 - 1}{3\left(\frac{B}{b} - 1\right)^2}; \quad \ldots \quad (12)$$

dit neemt steeds onbegrensd toe met B.

2. In geval $\mathfrak{C} = c/y$, zooals bij de zilverspiralen van Deslandres en Perot, volgt uit (11) voor $f = 0$ de reeds door deze natuurkundigen afgeleide formule (13), waarvan het gebroken een minimum vertoont voor $B = 4{,}92\, b$:

$$\mathfrak{H}_3 = \frac{4\pi c \cos\alpha}{j} \log\frac{B}{b} \qquad A = \frac{4\pi\sigma c^2}{j \operatorname{tg}\alpha}(B - b)$$

$$\frac{A}{\mathfrak{H}_3^2} = \frac{\sigma j b}{2\pi \sin 2\alpha} \frac{\frac{B}{b} - 1}{\left(\log\frac{B}{b}\right)^2}. \quad \ldots \quad (13)$$

voor $\alpha = 45°$ en $B/b = 4{,}92$ wordt $A/\mathfrak{H}^2 = 0{,}243\, \sigma j b$.

3. Voor $\mathfrak{C} = C/y^2$ verkrijgt men tenslotte

$$\mathfrak{H}_3 = \frac{4\pi C \cos\alpha}{j}\left(\frac{1}{b} - \frac{1}{B}\right) \qquad A = \frac{4\pi\sigma C^2}{j \operatorname{tg}\alpha}\left(\frac{1}{b} - \frac{1}{B}\right)$$

$$\frac{A}{\mathfrak{H}_3^2} = \frac{\sigma j b}{\pi \sin 2\alpha} \frac{1}{\left(1 - \frac{b}{B}\right)} \quad \ldots \quad (14)$$

Dit gebroken convergeert naar de eenheid wanneer B toeneemt; voor $\alpha = 45°$ en $B = \infty$ wordt $A/\mathfrak{H}^2 = 0{,}159\, \sigma j b$.

Door Fabry (loc. cit.) werden voor verscheidene klossen van anderen vorm de numerieke factoren berekend, overeenkomende met zijnen parameter $1/100\, K^2$. Deze vermindert van de waarde 0,45 voor rechthoekige doorsneden met constante draaddikte tot 0,12 voor de ideale klos met een spherische holte (straal b), zich tot in het oneindige uitstrekkende en gewikkeld volgens het schema $r^2/\sin\alpha$. Hij meent dat men voorzichtig doet door niet minder dan 0,25 te schatten. Zooals men ziet komt de waarde sub. 2 hiermede vrijwel overeen en zoude die sub 3 niet zoo heel veel onvoordeeliger zijn dan het theoretische optimum.

Uniformiteit van het veld; voor de tweede afgeleiden vindt men in het middelpunt eener enkele stroomlaag

$$\frac{\partial^2(d\mathfrak{H}_3)}{dx^2} = -2\frac{\partial^2(d\mathfrak{H}_3)}{\partial y^2} = -2\frac{\partial^2(d\mathfrak{H}_3)}{dz^2} = -\frac{6\pi\mathfrak{C}}{jy^2}\sin^4\alpha\cos\alpha\, dy. \quad (15)$$

Men heeft dus volgens de asrichting een maximum overeenkomende met een dwarsminimum. Stelt men zich voor dat een zoodanige cylindrische elementairlaag aan beide einden door twee ferromagnetische frontvlakjes wordt afgesloten, (zooals in de rechterhelft van Fig. 1) dan heeft men dientengevolge volgens vroeger afgeleide formules een veld $d\mathfrak{H}_1 = 4\pi\mathfrak{J}\ sin\ vers\ \alpha$ en

$$\frac{\partial^2(d\mathfrak{H}_1)}{dx^2} = -2\frac{\partial^2(d\mathfrak{H}_1)}{dy^2} = -2\frac{\partial^2(d\mathfrak{H}_1)}{dz^2} = \frac{12\pi\mathfrak{J}}{y^2}\sin^4\alpha\cos\alpha;$$

derhalve een overlangsch minimum en dwarsmaximum. Bij superpositie van $d\mathfrak{H}_1$ en $d\mathfrak{H}_3$ ontstaat compensatie wanneer $\mathfrak{J} = \mathfrak{C}dy/2j$. Hiermede hangt ten nauwste de mogelijkheid samen om het veld eener solenoïde te uniformiseeren door haar tusschen de vlakke uiteinden van een magnetischen kring van hooge permeabiliteit te plaatsen. Met behulp van een geheel verschillende kunstgreep bereikt Bestelmeyer dit doel.

Bij eene configuratie als in Fig. 1 heeft men te onderscheiden: ten eerste het veld der frontvlakjes, waarvoor

$$\frac{\partial^2\mathfrak{H}_1}{\partial x^2} = \frac{12\mathfrak{J}\pi}{b^2}\sin^4\beta\cos\beta;$$

neemt men ten tweede eenvoudigheidshalve kegelvormige armaturen aan, dan werd daarvoor vroeger gevonden:

$$\frac{\partial^2\mathfrak{H}_2}{\partial x_2} = \frac{6\pi\mathfrak{J}}{b^2}\sin^4\alpha\cos\alpha\,(5\cos^2\alpha - 3)\left(1 - \frac{b^2}{B^2}\right);$$

en ten slotte eene trapezoïdale interpolaire klos: door integratie van (15) vindt men in het eenvoudigste geval $\mathfrak{C} = c/y$

$$\frac{\partial^2\mathfrak{H}_3}{\partial x^2} = -\frac{3\pi c}{b^2 j}\sin^4\alpha\cos\alpha\left(1 - \frac{b^2}{B^2}\right).$$

Meestal mag b^2/B^2 t.o.v. één worden verwaarloosd en men heeft

$$\frac{\partial^2(\mathfrak{H}_1 + \mathfrak{H}_2 + \mathfrak{H}_3)}{\partial x^2} = \frac{3\pi\mathfrak{J}}{b^2}\left[4\sin^4\beta\cos\beta + \sin^4\alpha\cos\alpha\,(10\cos^2\alpha - 6 - \frac{1}{f})\right]. \quad (16)$$

Als α en f gegeven zijn kan men door een zekere waarde van β de uitdrukking tusschen [ ] tot nul reduceeren, m.a.w. door den voorsprong der frontvlaktjes goed te kiezen uniformiteit van het veld waarborgen. In geval de armatuur convex of concaaf, derhalve α variabel mocht zijn zal men langs den aangegeven weg hetzelfde doel, zij het ook op ingewikkelder wijze, kunnen bereiken.

Constructieve opmerkingen. Hoewel de medegedeelde berekeningen voorloopig slechts beoogen enkele algemeene formules af te leiden, die als leiddraad bij het ontwerpen kunnen dienen, mogen ten slotte

toch enkele practische overwegingen hier plaats vinden. Deslandres en Perot rollen een blank zilverlint van gelijkmatige dikte en variabele breedte op tot een trapezoïdale spiraal, door wier tusschenruimten het koelwater in axiale richting stroomt. Deze oplossing is even elegant als eenvoudig; echter wordt de ruimte om het eigenlijke proefveld vrijwel geheel door ijzer, zilver en water ingenomen, waarop in de praktijk uiteraard heel wat valt af te dingen. Men heeft hier van zelve het 2e hoofdgeval $\mathfrak{C} = c/y$; met een lint van variabele breedte en dikte zoude men elk ander geval kunnen verwezenlijken.

De binnenste windingen zijn van het meeste belang en worden tevens het meeste verhit; het zoude beslist voordeelig zijn indien men althans deze beneden 0° kon afkoelen; dan zoude σ een functie van y worden. De buitenwindingen kunnen zonder bezwaar even-goed uit koper bestaan en wegens de veel geringere verhitting — voor zoover $\mathfrak{C}$ naar buiten afneemt — geïsoleerd worden. Het was a priori te verwachten dat directe afkoeling met leidingswater verreweg te verkiezen is; volgens Perot heeft de ondervinding dat bevestigd, zoodat men van petroleum-circulatie schijnt te hebben afgezien. Een kilowatt is aequivalent met 14,4 kilocaloriën per minuut; bij een temperatuurverhooging van het water zegge van 10° tot 38°,8 moet men dus voor elk kilowatt 0.5 liter per minuut rekenen; dus b.v. voor een megawatt 30 m³. per uur.

Sedert in het begin van 1914 bij darmmagneten [1]) geëmailleerde koperdraad gebruikt werd, waarvan de dikte van de werkpool naar het andere uiteinde trapsgewijze toeneemt, m. a. w. de stroomdichtheid afneemt, kon men er aan denken dat materiaal als draad of lint ook voor het onderhavige doel toe te passen, althans voor zoover men niet over ettelijke kiloampères beschikt, maar daarentegen over hoogere spanning, waarbij het gevaar van knalgas-vorming niet denkbeeldig is. Eerst na beproeving van een aantal soorten uit den handel gelukte het een voldoende mechanische vastheid en isolatie, zelfs in stroomend water te verkrijgen met een uitnemende afkoeling, hoewel deze uiteraard iets minder is dan bij den blanken draad. De bijzonderheden van een aantal metingen van stroom, spanning, weerstand, temperatuur en wattverbruik bij gespannen en gewikkelde emaildraden zullen elders worden medegedeeld. De verkregen ondervinding wettigt de verwachting dat zulk materiaal in vele gevallen bruikbaar zal blijken vooral indien men door verdere verbetering der emailleertechniek eene zeer dunne, sterke en waterbestendige isolatie kan verkrijgen.

---

[1]) H. du Bois, Deze Versl. **23**. p. 16, 1914.

Bij mijne magnetische balans is het gewenscht over een veld van omstreeks 2 kilogauss te beschikken met een zeer gering „windingsvlak". Ik gebruik hiervoor slechts één enkele laag emaildraad van 0.7 mm., gewikkeld op een zeer dunne koperen, c.q. „geperforeerde" buis, en belast met 135 Amp., d. w. z. 350 Amp. per mm². Het doorsmelten hangt van toevallige factoren af, geschiedt slechts zelden beneden 200°, somtijds eerst bij 250°; aan de buitenzijde van het email, waar de temperatuur uiteraard lager is, treedt dan vermoedelijk ergens het LEIDENFROST-effect in het stroomende water op, volgens oudere schrijvers bij ongeveer 140°.

Anatomie. — De Heer WINKLER biedt eene mededeeling aan van den Heer Dr. H. A. VERMEULEN: „*Over den conus medullaris van huisdieren*".

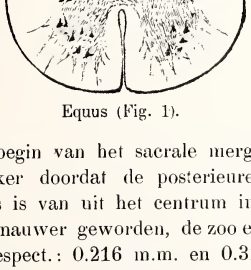
(Mede aangeboden door den Heer L. BOLK).

Voor dit onderzoek is materiaal verwerkt afkomstig van vier paarden, een runderfoetus van $4^1/_2$ maand, twee geiten, twee schapen, een varkensfoetus van drie maanden, drie honden en een kat. Van het materiaal van twee paarden, een hond en een schaap zijn overlangsche coupes vervaardigd, van de overige dieren is het in dwarscoupes verdeeld. Paraffin-insluiting, coupes van 12—18 μ, kleuring met kresil-violet.

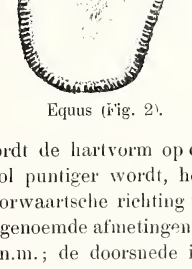
Bij al onze huisdieren strekt het ruggemerg zich verder in het wervelkanaal uit dan bij den mensch. Bereikt bij dezen laatsten de conus medullaris het tweede lumbale segment, bij vleescheters passeert deze het geheele of nagenoeg het geheele lendengedeelte van de wervelkolom, dat bij deze dieren in den regel uit zeven, soms uit zes wervels is opgebouwd, terwijl hij bij hoefdieren tot op de helft van het sacrale gedeelte van de wervelkolom vervolgd worden kan. Ook de voortzetting van den conus en die van de omhullende vliezen, de filum terminale, zet zich bij deze dieren, overeenkomstig de sterkere ontwikkeling van de staartwervelkolom, verder uit dan in het overeenkomstige gedeelte van den mensch.

Equus caballus. In het laatste lumbale segment is het merg van het paard plomp hartvormig op doorsnede met de basis ventraal (anterieur) en de stompe punt dorsaal (posterieur) gericht. De voorhoornen zijn krachtig ontwikkeld, de achterhoornen breed met de

afgeronde, sterk verbreede toppen naar de periferie gekeerd; steeds is de randzône van de substantia gelatinosa gekenmerkt door een scherp gecontoureerd vezelsysteem. Behalve in het ventrale en het ventro-laterale gedeelte van den voorhoorn worden ook talrijke groote voorhoorncellen op de grens van voor- en achterhoorn aangetroffen; in den achterhoorn zien wij verspreid liggende cellen, doorgaans van iets minder groot type. Enkele malen zijn deze spoel- of eivormig of min of meer rond en vertoonen zij sterke ophoopingen van pigment, hetgeen deze cellen morphologisch doet gelijken op de cellen van het spinale ganglion van het paard. Veelvuldig zien wij enkele, soms tot kleine groepjes vereenigde cellen, smal spoelvormig van gedaante, in de randzône van den achterhoorn, het meest aan diens achter- en buitenrand. Het septum longitudinale posterius is fijn streepvormig, de fissura longitudinalis anterior aan de periferie veel nauwer dan in het meer centraal gelegen gedeelte er van (fig. 1). Het canalis centralis is niet geoblitereerd, kleine stolsels zijn in het centrum wel te zien maar het trilhaarepithelium is geheel ongeschonden. Opvallend is het groot aantal doorsneden van kleine bloedvaten in de onmiddellijke nabijheid er van gelegen. Het vertoont een eigenaardige doorsnede. Het posterieure gedeelte ervan is breed en afgerond en bezit twee kleine spits toeloopende uitloopers, het anterieure gedeelte is smaller en eveneens afgerond. De grootste breedte bedraagt 0.315 m.m., de grootste diepte 0.365 m.m. (fig. 2).



Equus (Fig. 1).



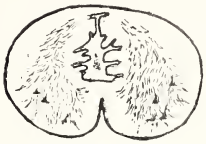
Equus (Fig. 2).

In het begin van het sacrale merg wordt de hartvorm op doorsnede duidelijker doordat de posterieure pool puntiger wordt, het canalis centralis is van uit het centrum in voorwaartsche richting verplaatst en iets nauwer geworden, de zoo even genoemde afmetingen bedragen thans respect.: 0.216 m.m. en 0.315 m.m.; de doorsnede is die van een spoel met onregelmatige wanden, de zijdelingsche uitsteeksels in het posterius gedeelte zijn slechts aangeduid. Onderwijl is het septum posterius verdwenen en het aantal cellen in den voorhoorn

belangrijk afgenomen; groepjes voorhoorncellen blijven het langst ventraal en dorsolateraal op de grens van voor- en achterhoorn te zien. Ook in de sensible zône blijven groote cellen, zij het niet constant, waar te nemen, zoowel in het centrum gelegene multipolaire cellen als spoelvormige randcellen. Ook tamelijk groote eivormige of min of meer ronde, pigmenthoudende cellen blijven af en toe te zien. De fissura longitudinalis anterior is ongewijzigd. In het opvolgend gedeelte van het sacrale merg blijven deze verhoudingen bestaan met uitzondering van de doorsnede van het centraalkanaal. Dit is thans in het ventrale (anterieure) gedeelte het wijdst, dáár is de wand zacht ventraalwaarts gewelfd of afgeplat, de dorsale (posterieure) pool stomp gebogen en de zijwanden vertoonen meerdere uitbochtingen. Deze zijn aanvankelijk aan beide zijden twee in getal, een ter halver hoogte en een aan de ventraal gerichte basis. In tal van coupes zijn zij symmetrisch aanwezig. Het aantal cellen in den voorhoorn is weer afgenomen, in de sensible zône blijven als te voren de verschillende soorten af en toe optreden. Deze sensible zône is veel massiever geworden, doordat de commissura grisea veel zwaarder geworden is; de fissura anterior is kleiner en vertoont het centraal verwijde gedeelte niet meer. Meer achterwaarts versmelten de sensible hoornen bijna tot één massa, waarin echter nog eenigen tijd de beide hoornen afzonderlijk aangeduid blijven, doordat de randvezelsystemen voorloopig stand houden (fig. 3). De conus, die gaandeweg in diameter is afgenomen, vertoont nog steeds den hartvorm op doorsnede. Weinige voorhoorncellen zijn af en toe waar te nemen, alsook spaarzame centrale en randcellen in het sensible areaal. De uitbochtingen van het centraalkanaal zijn grooter, het epithelium blijft ongeschonden. Weldra treedt een derde stel uitbochtingen op, het aantal cellen vermindert weer, vooral in het sensible gedeelte, de hartvorm op doorsnede gaat verloren doordat de conus platter wordt. Aangezien de fissura anterior nog bestaat en de achterwand van den conus zich afrondt, krijgt het geheel thans op doorsnede een niervorm. Het afplatten is een gevolg van het afnemen van het sensible areaal. Wederom verandert de doorsnede van het centraalkanaal. Het posterieure gedeelte groeit puntig uit en stoot weldra bijna tegen den achterwand van den conus, het aantal zijdelingsche uitbochtingen is weer vermeerderd; niet constant en ook niet symmetrisch meer treden tusschen eerstgenoemde nieuwe, kleinere op; ook aan den posterieuren top, die plat wordt, groeien kleine uitsteeksels uit. Het kanaal heeft thans een grootste diepte van 0.830 m.m. en een grootste breedte van 0.217 m.m. Bij een ander paard bedroegen deze afmetingen ter plaatse 1.13 en 0.398 m.m. De plooien, 4.5 soms 6 in getal aan iedere zijde zijn verschillend van

grootte, aan de langste kunnen secundaire, kleinere gezien worden (fig. 4). De conus blijft niervormig op doorsnede, enkele malen treden

Equus (Fig. 3)



Equus (Fig. 4)

ventraal nog enkele cellen op, in de posterieure zône zien wij geen groote cellen meer. Daarna breekt het kanaal aan de posterieure zijde door (fig. 5 en 6). Deze doorbraak is in eene serie van 62 achter-

Equus (Fig. 5).

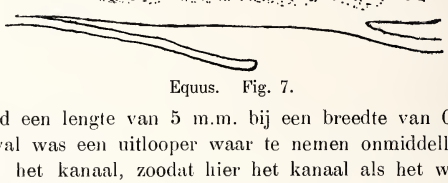
Equus (Fig. 6).

eenvolgende coupes van 18 μ, dus over een lengte van ruim 1 m.m. te zien. De opening, aanvankelijk zéér fijn, verwijdt zich tot maximaal 0.3 m.m., daarna wordt zij nauwer en sluit het kanaal zich weer waarna het zich tot nabij de punt van den conus, over een lengte van $^1/_2$ m.m. voortzet.

Het trilhaarepithelium is in vele coupes tot aan den doorbraakrand geheel intact aanwezig. In den conus medullaris van het paard bevindt zich dus een spleetvormige neuroporus posterior van ruim 1 m.m. lengte en maximaal 0.3 m.m. breedte. Nadat deze spleet zich gesloten heeft bereikt het centraalkanaal zijn grootste diepte n.l. van 1.33 m.m., bij een breedte van 0,332 m.m. De fissura anterior is na de doorbraak verdwenen, de niervorm op doorsnede maakt plaats voor een onregelmatig ronden en daarna, door het afnemen van den dwarsen diameter van den conus, voornamelijk posterieur, voor een peervorm. Ten slotte spitst ook het anterieure gedeelte van het kanaal zich toe, waardoor nagenoeg de voorwand van den conus wordt bereikt. Het komt hier niet tot een doorbraak. De ventriculus terminalis heeft een lengte van ruim 5.5 m.m.

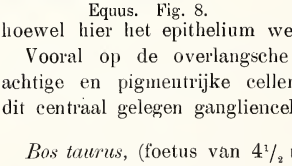
Van twee paarden is het einde van het sacrale merg overlangs

gesneden, van een over een lengte van 3.5 c.m. Het blijkt ook hier dat het centraalkanaal, vóór het zich aan het einde van den conus tot ventriculus terminalis verwijdt, niet overal even wijd is. Craniaal van den ventrikel komen meerdere verwijdingen voor, in een geval was zelfs vlak voor den ventrikel een gerekt spoelvormige verwijding aanwezig van ruim 2.5 mm. lengte. Aangezien hier de eigenlijke ventriculus slechts 2.8 m.m. lang was, is het niet onmogelijk dat deze groote verwijding er eigenlijk toe behoorde en de ventriculus in dit paard een knik vertoonde. De uitbochtingen zijn zeer verschillend in grootte, de kleinste gaan bijna onder een rechten hoek af, de grootere onder een scherpen hoek, de grootste verloopen haast parallel aan den conus (fig. 7). De grootste, door mij waarge-



Equus. Fig. 7.

nomen, had een lengte van 5 m.m. bij een breedte van 0,250 m.m. In één geval was een uitlooper waar te nemen onmiddellijk bij het einde van het kanaal, zoodat hier het kanaal als het ware gaffelvormig eindigde. De wand van den ventriculus is sterk geplooid, sommige plooien vertakken zich weer zoodat het geheel een zeer grillig aanzien krijgt (fig. 8). De doorbraak blijkt plaats te hebben nabij het einde van den ventriculus. Achter den ventrikel zet het conusweefsel zich nog 0,5 m.m. voort (fig. 8). Ook de ventriculus is niet geobliteereerd hoewel hier het epithelium wel teekenen draagt van verval.



Equus. Fig. 8.

Vooral op de overlangsche doorsneden zijn fraaie, groote, rondachtige en pigmentrijke cellen te zien. Het is niet onmogelijk dat dit centraal gelegen gangliencellen zijn van spinale ganglien.

Bos taurus, (foetus van $4^1/_2$ maand). Op de grens van het lumbale en het sacrale gedeelte vertoont het merg een doorsnede die geheel gelijkt op die van het gesloten gedeelte van de medulla oblongata van het rund, echter in omgekeerden zin, de insnijding toch wordt veroorzaakt door de fissura anterior en ligt hier dus aan de voorzijde. De wanden van deze fissura wijken sterk uiteen en gaan glooiend over in den voorwand. De sterk ontwikkelde voorhoornen

zijn verbazend celrijk in het ventrale gedeelte; laterodorsaal, op de grens van voor- en achterhoorn worden geen cellen van groot type aangetroffen. Meestal kunnen in het diepste gedeelte van den voorhoorn drie scherp omschreven celgroepen worden aangetoond, een ventromediaal, een ventrolateraal en een dorsaal van laatstgenoemde gelegen. Deze dorsolaterale groep is het meest constant rond van vorm en bevat 30—40 cellen, de beide andere verschillen zeer in grootte en vorm doordat zij vaak uitloopers bezitten die zich langs den lateralen respect. medialen wand voortzetten. De dorsale hoornen zijn breed en dragen een zwaren kap van substantia gelatinosa Rolandi, steeds duidelijk aan de periferie omgrensd door een vezelsysteem.

Ook deze hoornen zijn overrijk aan cellen echter van veel kleiner type dan die van de voorhoornen. Het canalis centralis is liggend ovaal op doorsnede, de breedte bedraagt 0.1 m m., de diepte 0.07 m.m.; het is vrij, het trilhaarepithelium fraai ontwikkeld. De fissura anterior is ondiep, gelijkmatig van doorsnede en gaat, als reeds is opgemerkt met sterke welving in den voorwand van het merg over. In dit foetale weefsel is op deze plaats de commissura grisea zéér gering ontwikkeld, bij sterke vergrooting zijn slechts enkele commissuurvezelen te zien, een omstandigheid die ook in het geheele laatste lumbale segment valt waar te nemen (fig. 9).

Caudaalwaarts neemt de dwarse diameter van den conus af, waardoor de vorm op doorsnede meer gedrongen wordt, het centraalkanaal verplaatst zich in ventrale richting en wordt rond op doorsnede; de celgroepen in den voorhoorn zijn door sterke vermindering van het aantal cellen veel kleiner geworden, de commissura grisea begint

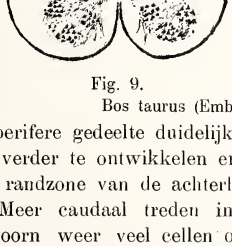


Fig. 9.

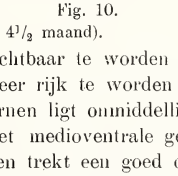


Fig. 10.

Bos taurus (Embryo $4^1/_2$ maand).

aan het perifere gedeelte duidelijk zichtbaar te worden om daarna zich snel verder te ontwikkelen en zeer rijk te worden aan kleine cellen. De randzone van de achterhoornen ligt onmiddellijk tegen de periferie. Meer caudaal treden in het medioventrale gedeelte van den voorhoorn weer veel cellen op en trekt een goed omschreven celgroep, links en rechts, dorsolateraal van het canalis centralis onmiddellijk de aandacht. Deze groepen, uit type voorhoorncellen

opgebouwd, zijn vele tientallen van coupes te vervolgen (fig. 10). De conus krijgt vervolgens een onregelmatig ronde doorsnede, slechts aan zijn voorwand door de ondiepe fissura anterior onderbroken, het centraalkanaal is eivormig op doorsnede geworden met de stompe pool ventraal gericht; het septum posterius is verdwenen; de commissura grisea zeer breed en rijk aan kleine cellen, afwisselend treden in den voorhoorn een grooter of kleiner aantal cellen op van kleiner type dan voorheen; daarna plat de conus af en krijgt daardoor op doorsnede den niervorm, het centraalkanaal behoudt zijn diameter en blijft vrij; het aantal cellen is allerwege sterk verminderd; in den voorhoorn zien wij uitsluitend celletjes van 10—12 μ, soms in groepjes van 3—5 gelegen. Wanneer de fissura anterior is verdwenen is de voorwand van den conus afgeplat, de achterwand blijft afgerond, het centraalkanaal is dan iets wijder geworden (0,13 bij 0,1 m.m.) en is ook aan de voorzijde afgeplat. Nu gaat het kanaal zich geleidelijk verwijden tot ventriculus terminalis; eerst eivormig op doorsnede met de spitse pool naar voren gericht zet het zich later uit in achterwaartsche richting waarbij de achterwand van het kanaal plat wordt. Aan de basis treden af en toe sporen van uitbochtingen op (fig. 11). De breedte-diameter van den conus neemt sterk af, zoodat, wanneer het kanaal zich maximaal heeft verwijd en de voor- en achterwand ervan nagenoeg de periferie hebben bereikt, het geheele kanaal slechts door een smalle strook conusweefsel is omgeven (fig. 12). De ventriculus is dan 1.16 m.m.

Fig. 11.

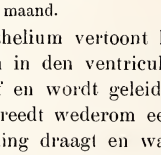


Fig. 12.

Bostaurus Embryo $4^1/_2$ maand.

diep en 0,250 m.m. breed; het epithelium vertoont hier teekenen van verval, trilharen en celresten zijn in den ventriculus aanwezig. Vervolgens neemt deze in wijdte af en wordt geleidelijk tot fijne spleet, alvorens evenwel te eindigen treedt wederom een kleine verwijding op die sporen van plooivorming draagt en waarin het epithelium weer volkomen intact blijkt te zijn. De geheele ventriculus heeft een lengte van 3 m.m., van eenige doorbraak is geen sprake. Aan het einde van den conus treffen wij buiten de voortzetting van de dura talrijke spinale ganglien aan, de grootste met een diameter van 0,750 m.m, ook caudaal van den conus zijn nog enkele kleinere waar te nemen (fig. 12).

Capra hircus. Op de grens van het laatste lumbale en het eerste sacrale segment is het merg rondachtig op doorsnede, de voorhoornen zijn zeer sterk ontwikkeld en bereiken nagenoeg de periferie; zij zijn zeer rijk aan groote cellen, welke ook voorkomen in den z.g. middenhoorn, de achterhoornen raken met hunne ronde of kapvormig verbreede toppen gedeeltelijk en iets meer caudaal geheel de periferie. Zij bevatten weinige groote cellen; het randvezelsysteem is ook hier duidelijk aanwezig. De doorsnede van het canalis centralis is staand ovaal, het heeft ter plaatse een diepte van 0.270 m.m. en een breedte van 0.1 m.m. Het septum posterius is zéér fijn, de fissura anterior zeer smal. Het kanaal is geheel vrij, ventrolateraal ervan treffen wij links en rechts een scherp omschreven vezelbundel aan, min of meer rond, van 0.2 m.m. diameter. Deze bundels zijn ook in het lumbale merg aanwezig en kunnen ver naar achteren vervolgd worden.[1]) Ook in de tweede serie zijn zij even duidelijk te zien. Doordat het kanaal caudaalwaarts zich in ventrale richting verdiept komen zij geleidelijk links en rechts naast het kanaal te liggen (fig. 13). In dit niveau is de conus nog steeds rondachtig op doorsnede en worden talrijke cellen, hoewel over het algemeen van kleiner type dan voorheen, in de voorhoornen aangetroffen, alsook in den middenhoorn en dorsaal van het centraalkanaal. De achterhoornen blijven celarm. Meer caudaal verdwijnt het septum posterius en wordt het geheele achterste gedeelte van den conus door het sensible areaal ingenomen, waarin thans beide hoornen tot één versmolten zijn, de fissura anterior is zéér ondiep geworden, het centraalkanaal is meer ventraal verplaatst en speciaal in het ventrale gedeelte wijder geworden, in welk gedeelte uitbochtingen optreden. Hieromtrent komen blijkbaar individueele verschillen voor. In de eene serie zijn zij zeer duidelijk. Het posterieure gedeelte groeit spits

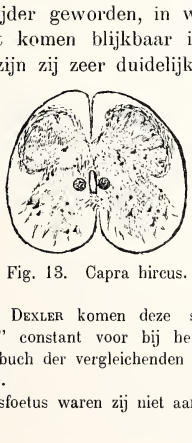


Fig. 13. Capra hircus.

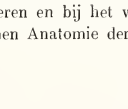


Fig. 14. Capra hircus.

[1]) Volgens Dexler komen deze scherp gecontoureerde „intrakommissurale Ventralbündel" constant voor bij herkauwende dieren en bij het varken. (Ellenberger, Handbuch der vergleichenden mikroskopischen Anatomie der Haustiere, 2e Band, S. 214).

In den kalfsfoetus waren zij niet aanwezig.

uit, tot het den achterwand van den conus raakt en deze zelfs op sommige plaatsen puntig voor zich uitdrijft, het anterieure gedeelte zendt aan zijn basis en iets daarboven flinke plooien uit. (fig. 14). Meer achterwaarts vermeerderen deze zoodat ten slotte de geheele ventrikelwand geplooid is. De grootste diepte bedraagt hier 0.550 m.m., de grootste breedte 0.140 m.m. In de andere serie bleek het kanaal ter plaatse minder diep doch meer dan dubbel zoo breed te zijn, hier bedroegen de afmetingen respect. 0.480 en 0.3 mm., de plooien treden later op, zijn minder talrijk en veel kleiner. De ventriculus terminalis van de geit heeft een lengte van ongeveer 3 m.m. Het kanaal is niet geoblitereerd.

Ovis aries. Het einde van het lumbale merg is rond op doorsnede alsook het centraalkanaal. Dit is gedeeltelijk geoblitereerd, het epithelium vertoont ook duidelijk ontaardingsverschijnselen. Evenals bij de geit komen ook hier, ventraal van het kanaal duidelijk omschreven bundels voor, hier zijn zij dichter bij de mediaanlijn gelegen dan in de geit, ook strekken zij zich minder ver caudaalwaarts uit. De grauwe substantie is minder sterk ontwikkeld dan in de geit, ook het aantal cellen is niet zoo groot. Het septum posterius is gedeeltelijk spleetvormig, de fissura anterior, als bij het paard, in het meer centraal gelegen gedeelte veel wijder dan aan de periferie. Caudaalwaarts wordt de conus op doorsnede hartvormig, het kanaal verplaatst zich weer in ventrale richting, verdiept en verwijdt zich ventraalwaarts en wordt daarna klokvormig op doorsnede, doordat de breede onderwand zich afplat. De afmetingen van de diepte en de breedte bedragen hier resp. 0.2 en 0.170 m.m. In dit gebied zien wij aan den bodem aanduidingen van plooivorming en zijn de zooeven genoemde bundels bijna onmiddellijk tegen elkander en vlak tegen den onderwand gelegen. Meer caudaal wordt het kanaal weer smaller, het septum posterius is hier een spleet bijna even sterk ontwikkeld als de fissura anterior, steeds verder naar achteren wordt het septum korter, vaak zien wij als rest ervan een kleine spleetvormige ruimte door een fijn piastrengetje aan den achterwand verbonden. Nu wordt de doorsnede van den conus duidelijk niervormig, in alle coupes zijn nog cellen aanwezig, het meest ventraal in den voorhoorn maar toch ook nog enkele in den achterhoorn. Het centraalkanaal gaat zich verwijden tot ventriculus terminalis, het verdiept zich in achterwaartsche richting en stoot weldra tegen den achterwand, in vele coupes ziet men zelfs, ter plaatse, den wand door den ventriculus puntig uitgepuild. Hier zijn ondiepe uitbochtingeu en korte uitstulpingen van den ventrikelwand aanwezig.

(fig. 15). De achterwand van den conus wordt hierdoor zóó dun dat herhaaldelijk een doorbraak schijnt te hebben plaats gevonden. In de continueele serie echter zien wij duidelijk dat wij hier met rupturen te doen hebben, veelal zijn hiervan de resten nog te zien maar waar zulks niet of twijfelachtig het geval is worden zulke coupes weer gevolgd door andere waarin het kanaal gesloten is. De maximale diepte van den ventriculus bedraagt in deze serie 0.670 m.m., de maximale breedte 0.250 m.m., daarna wordt het kanaal weer smaller. Hoewel de wanden veelal onregelmatig zijn komen duidelijke plooien niet meer voor. De ventriculus is ruim

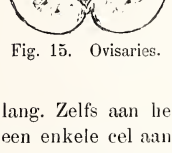


Fig. 15. Ovisaries.

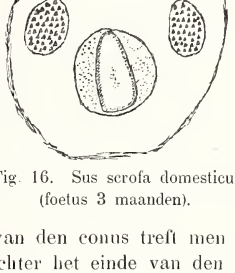


Fig. 16. Sus scrofa domesticus (foetus 3 maanden).

5 m.m. lang. Zelfs aan het einde van den conus treft men nog hier en daar een enkele cel aan. Vlak achter het einde van den conus is, buiten de voortzetting van de dura een spinaalganglion gelegen, hetwelk ± 60 cellen bevat. Op overlangsche doorsnede zien wij dat het centraalkanaal buiten den eigenlijken ventrikel zeer onregelmatig van wijdte is en dat de uitbochtingen klein zijn en weinig talrijk.

Sus scrofa domesticus (foetus van 3 maanden). Bij het onderzoek blijkt het materiaal veel geleden te hebben, alleen van het achterst gedeelte van den conus is de serie goed geslaagd. Ter plaatse is de conus $\frac{3}{4}$ m.m. in diameter en rondachtig op doorsnede, het septum posterius is afwezig, van de fissura anterior is slechts een ondiepe groeve overgebleven. Geen cellen zijn waar te nemen. Het kanaal ligt niet meer in het centrum, het is vrij, smal ellipsvormig op doorsnede, 0,3 m.m. diep en 0,07 m.m. breed. Achterwaarts verwijdt het tot 0.16 m.m. en wordt de doorsnede eivormig. In dit niveau en ook meer achterwaarts vinden wij constant binnen den durazak een of twee spinale ganglien van 0.250 m.m. diameter. Het kanaal zet zich uit tot het tegen den voor- en achterwand

van den conus aanstoot (fig. 16), vervolgens verwijdt het in ventrale richting om ten slotte wederom in breedte en diepte af te nemen; aan het einde is het slechts door een uiterst fijn laagje conusweefsel omgeven. Het verwijde gedeelte van het kanaal is 1.5 m.m. lang, de grootste diepte bedraagt 0,4, de grootste breedte 0.18 m.m. Plooien van den wand of aanduidingen ervan worden niet aangetroffen. In den ventriculus zijn celresten aanwezig. Aan en voorbij den top van den conus worden geen spinaalganglien meer aangetroffen.

Canis familiaris. Bij vleeseheters bereikt de conus het sacraalkanaal niet. Op de helft van zijn lengte is het lendemerg hartvormig op doorsnede met de stompe punt naar achteren gericht.

De grauwe substantie is hier zéér sterk ontwikkeld. Door de aanwezigheid van een zware commissura grisea is het fijne septum posterius zeer klein, het centraalkanaal is onregelmatig rond, vaak duidelijk vijfhoekig op doorsnede, het epithelium slecht ontwikkeld en op meerdere plaatsen verloren gegaan; vele resten ervan vinden wij in het centraalkanaal, dat dan ook geheel of grootendeels geoblitereerd is, in diepte en breedte is het nagenoeg gelijk, de diameter bedraagt 0.17 m.m. In de sterk ontwikkelde motorische hoornen vinden we alleen ventraal groote cellen. De achterhoornen raken over een groot gedeelte den achterwand van den conus, de randzône is hier lang niet zoo scherp gemarkeerd als in hoefdieren. Ook in dit areaal komen enkele groote cellen voor. Over het algemeen is het merg hier veel minder celrijk dan in het sacrale merg van herkauwers (fig. 17). Meer achterwaarts wordt de conus niervormig op doorsnede en is het kanaal breeder dan diep, de breede bodem, soms gewelfd, soms afgeplat, meet 0.250 m.m., de diepte 0.125 m.m. Hier vinden wij aan de basis en soms ook daarboven sporen van plooivorming. Nu begint de ventrikelvorming, het kanaal verdiept

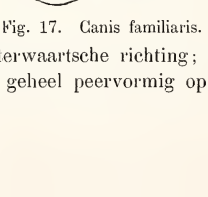


Fig. 17. Canis familiaris.

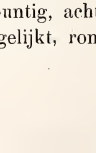


Fig. 18. Feliscatis domest.

zich in achterwaartsche richting; eerst vóór puntig, achter afgerond, zoodat het geheel peervormig op doorsnede gelijkt, rondt later ook

den bodem af, zoodat het langgerekt ovaal wordt, waarna het geleidelijk weer afneemt. In drie honden waren de afmetingen de volgende: naar het aantal coupes van dwarsdoorsneden kon de lengte van den ventriculus van den een berekend worden op 2,5 m.m., van den ander op 2.25 m.m.; van den derden hond, op overlangsche doorsnede op 3 m.m. In de beide eerste gevallen bedroegen de grootste diepten en breedten respect. 0.4—0.17 m.m. en 0.5—0.15 m.m. de grootste diepte op overlangsche doorsnede 0.515 m.m. Op overlangsche doorsnede blijkt tevens dat het kanaal niet precies tot aan de punt van den conus doorloopt maar hier nog 0.225 m.m. vandaan blijft en dat het gedeelte van het kanaal achter den ventriculus geringe verschillen in diepte aanwijst. Voorbij den conus worden buiten de vliezen zeer kleine ganglien aangetroffen.

Felis catis domestica. Over het algemeen treffen wij hier dezelfde verhoudingen aan als bij den hond. Doordat de fissura anterior sneller verdwijnt treedt na den hartvorm op doorsnede niet de niervorm op maar is de conus hier aan beide polen min of meer afgeplat, later wordt hij ei- en peervormig op doorsnede. Ook in de kat blijkt het centraalkanaal op meerdere plaatsen verschillende diameters te hebben en is het grootendeels geobliteereerd. Aanvankelijk spoelvormig op doorsnede met een diepte van 0.380 m.m. en een breedte van 0.166 m.m. wordt het achterwaarts rondachtig met een doorsnede van 0.230 m.m. en spitst het zich daarna in ventrale richting toe. Op meerdere plaatsen vertoont het kleine uitbochtingen, in tal van coupes van den ventriculus zijn deze symmetrisch aanwezig in het posterieure derde gedeelte (fig. 18). Dan is de ventrikel 0.558 m.m. diep en 0.250 m.m. breed, daarna vernauwt hij geleidelijk tot een fijne spleet die ook nog kleine uitloopers bezit. De geheele ventriculus is 2.25 m.m. lang. Aan het einde van den conus worden enkele gangliencellen gezien.

Onder onze huisdieren vertoont het paard dus meerdere bijzonderheden in den bouw van den conus medullaris. Hoewel de lengte van den ventriculus terminalis, naar verhouding althans met dien van den mensch (mensch 8—10 m.m., paard 5.5 m.m.) zeer klein moet worden genoemd, wordt dit verschil toch zeer zeker ruimschoots aangevuld door de bijzondere sterke plooivorming van de ventrikelwanden en de talrijke, vaak zelfs sterk ontwikkelde uitloopers van het kanaal vóór de ventriculaire verwijding. Deze plooivorming wordt in alle andere huisdieren, wellicht met uitzondering van het varken, in meerdere of mindere mate, ook aangetroffen,

maar in de verste verte niet in die ontwikkeling als bij het paard. Daarbij de doorbraak van het kanaal, de aanwezigheid in het paard van een neuroporus posterior en de opvallende rijkdom aan bloedvaten in de onmiddellijke nabijheid van het centraalkanaal. Wat de doorbraak betreft, reeds STILLING heeft er op gewezen dat het centraalkanaal, aan het einde van den conus doorbreekt, bij sommige dieren aan den achterwand, bij andere aan den voorwand. Herhaaldelijk zijn zijn bevindingen door anderen weerlegd en men was tot op heden van overtuiging dat een dergelijke doorbraak niet voorkomt en STILLING slechts kunstproducten had gezien, hetgeen waarlijk niet te verwonderen zou zijn, omdat de conuswand, die den ventrikel omsluit, vaak verbazend dun is. Naar mijne meening staat de doorbraak bij het paard vast en ik breng haar in verband met de ongemeen rijke plooivorming, de aanwezigheid van talrijke uitloopers en den rijkdom aan bloed. Want door deze verhoudingen worden het resorbtie-oppervlak van de liquor cerebrospinalis en de graad van het resorbtievermogen der betreffende weefsels aanzienlijk vergroot, hetgeen voor een dier dat geheel gebouwd is op en ook gebruikt wordt voor zwaren en langdurigen arbeid en dus ook toegerust is met een zeer krachtige stofwisseling, niet anders dan nuttig kan zijn. Bij deze beschouwing wil ik er, op deze plaats, terloops op wijzen dat, onder onze huisdieren, bij geen dier zoo veelvuldig stoornissen van het centrale zenuwstelsel, veroorzaakt door stuwing van de liquor cerebrospinalis, worden aangetroffen, als bij het paard.

Eigenaardig is het voorkomen van scherp omschreven bundels in het motorische gebied en in de onmiddellijke nabijheid van het centraalkanaal in het lenden- en sacrale merg van herkauwende dieren en het varken, alsmede het feit dat op omstreeks de helft van de ontwikkeling de commisura grisea bij het rund plaatselijk ontwikkeld is en op andere plaatsen nog gevormd moet worden.

Het is bekend dat bij den mensch aan het einde van het merg, binnen den durazak, spinale ganglien aangetroffen kunnen worden. Voor het paard kan ik hieromtrent geen mededeelingen doen omdat het materiaal van deze dieren voor het onderzoek is opgeprepareerd geworden. Van andere dieren kwamen alléén bij het varken (foetus) talrijke spinale ganglien intraduraal voor; bij meerdere dieren zijn door mij deze centra caudaal van den conus aangetoond. Merkwaardig is het zeker dat deze centra die in hoogere niveaux zich perifeer tot in de foramina vertebralia hebben verplaatst, aan het einde van het merg dichter bij hun oorsprong gebleven of achtergebleven zijn aan het einde van het wervelkanaal. Het zelfs binnen de vliezen blijven

geeft recht de mogelijkheid aan te nemen dat spinale gangliencellen met het ruggemerg verbonden blijven, reden waarom ik het vermoeden uitsprak dat de bij het paard beschreven pigmentrijke cellen, centraal gelegen gangliencellen zouden zijn.

Physiologie. — De Heer Zwaardemaker biedt eene mededeeling aan van den Heer Dr. F. Roels: *„Over acustische nabeelden"*.

(Mede aangeboden door den Heer Winkler).

Ac. nabeelden worden in het dagelijksch leven door, wat hun gehoor betreft, normale personen slechts zelden en dan nog vaag en relatief zwak na geluiden van zeer groote intensiteit (heftige detonaties) waargenomen. Wij hadden ons alzoo van matig krachtige prikkels te bedienen en onze proefpersonen zooveel mogelijk aan alle storende invloeden — in de eerste plaats het dagrumoer — te onttrekken.

Na eenig zoeken bleken de Galton- en Edelmann-fluiten het best te voldoen. De proefpersoon bevond zich in de camera silenta van het Physiologisch Laboratorium te Utrecht, het hoofd gefixeerd, het rechter oor op 2 cm. afstand, recht tegenover de lip der fluit geplaatst. Deze werd steeds met dezelfde kracht door den experimentator van buiten de camera silenta aangeblazen. Bij de eerste proeven werd de fluit door den experimentator binnen het kamertje in werking gebracht, waar dan tevens de verschijnselen, die het sujet waarnam, werden geprotocolleerd. Ondanks alle pogingen dit zoo geruischloos mogelijk te doen geschieden, ondervond zoowel de productie als de waarneming der verschijnselen er nadeelige gevolgen van, zoodat wij besloten hebben experimentator en proefpersoon volkomen van elkaar te scheiden. Beiden stonden in telefonische verbinding, waardoor het den experimentator mogelijk was, met behulp van een chronometer, tijdsopgaven te registreeren. De proefpersoon bediende zich slechts voor deze opgaven van de telefoon; wat de beschrijving van den aard der waargenomen verschijnselen betreft, stennde hij op hetgeen hij er zich na de proef van herinnerde. Zulks kon zonder te groote bezwaren geschieden, daar de phenomenen nimmer langer dan $1^1/_2$ minuut aanhielden.

Alvorens ons eigenlijk onderzoek te beginnen, hebben wij op onze beide sujetten — Prof. Dr. A. Michotte (Leuven) en Dr. Bakker (Batavia) — resp. 100 en 50 orientatie-proeven genomen. Het totaal

der latere, beslissende proeven bedraagt voor M. 143, voor B. 129. Zij verdeelen zich aldus over de volgende prikkels:

	M.	B.		M.	B.		M.	B.		M.	B.
e_2	7	6	cis_3	8	6	e_4	8	6	f_5	10	12
f_2	8	6				f_4	12	6	a_5	8	12
g_2	8	6	a_3	12	7	a_4	20	22	e_6	8	16
a_2	8	6	c_4	7	6	d_5	17	12	c_7	2	

De volgorde, waarin de prikkels werden aangeboden, wisselde gestadig; regel was daarbij, dat in 2 of 3 achtereenvolgende proeven, prikkels van dezelfde toonshoogte op het sujet inwerkten. Elke zitting omvatte van 6 tot 12 experimenten.

e_2. B. Het nabeeld, dat zich onmiddellijk aan den prikkel aansluit, is kort (± 1 sec.), zwak en onduidelijk. Soms wordt terstond na of reeds tijdens het nabeeld een kortdurend, zwak gevoel van spanning waargenomen. In de meeste gevallen maakt het sujet melding van een periode van absolute of betrekkelijke stilte (algeheele verdwijning of aanzienlijke intensiteits-vermindering van het geruisch, dat gewoonlijk bij verblijf van eenigen duur in de camera silenta wordt waargenomen). Dit interval sluit zich gewoonlijk aan het nabeeld aan; zijn duur wisselt in de helft der gevallen van 10—16 sec. Langzamerhand keert het normale geruisch, doch versterkt, terug.

M. Onmiddellijk aansluitend aan den prikkel een nabeeld, bestaande in een karakteristiek geruisch met toonkarakter (hoogte ± fis_4). Dit laatste verdwijnt vrij spoedig; het geruisch duurt dan voort, om na 15—27 sec. in het normale over te gaan. Het wordt van tijd tot tijd door zwakke grenstoontjes, pulsaties en dergelijke onderbroken.

f_2. B. Het nabeeld sluit zich onmiddellijk aan den prikkel aan; het is kort (± 1 sec.), zwak en hoog-gillend. Het wordt door een periode van absolute of betrekkelijke stilte (duur 1—13.5 sec.) op den voet gevolgd, die geleidelijk voor een versterkt normaal geruisch plaats maakt. Het stille interval gaat vaak met een niet al te geprononceerd gevoel van spanning gepaard. Een enkelen keer wordt het versterkte geruisch door een muzikaal geluid, welks hoogte tusschen die van den gegeven prikkel en die van het daarop volgend nabeeld in ligt, onderbroken.

M. In $^5/_8$ der gevallen treedt onmiddellijk na het uitklinken van den prikkel een karakteristiek geruisch met toonkarakter op.

Dit laatste vermindert zeer snel in intensiteit, zoodat ten slotte het geruisch alleen overblijft. De toon, in het gemisch gehoord, is hooger dan *fis*$_4$ en komt later nog een enkelen keer terug.

In de overige gevallen sluit zich onmiddellijk aan den prikkel een toon aan, die spoedig, in sterkte afnemend, voor het bovenvermelde karakteristiek gemisch plaats maakt, dat op zijn beurt zich weer in de gewone entotische geruischen oplost.

g_2. B. Het nabeeld sluit zich waarschijnlijk onmiddellijk aan den prikkel aan, is kort (± 1$^1/_4$ sec.) en zeer hoog. Minder dikwijls dan voor f'_2, wordt het direct door een interval van absolute of betrekkelijke stilte gevolgd. Veelal toch wordt een muzikaal toontje, welks hoogte tusschen die van het nabeeld en die van den prikkel inligt, gehoord; zijn duur wisselt van 2—3$^1/_2$ sec.

In alle gevallen, waarin dit muzikale geluid niet wordt waargenomen, bezit het normale geruisch, dat langzamerhand versterkt, òf onmiddellijk na het verdwijnen van het nabeeld, òf na een periode van absolute of betrekkelijke stilte, optreedt, een zekere toonshoogte. De duur der stille periode bedraagt, zoo zij aanwezig is, 5—9$^1/_2$ sec.

M. In 3 der gevallen wordt terstond na het uitklinken van den prikkel een toon gehoord, die, een weinig hooger dan *fis*$_4$, langzamerhand in intensiteit verminderd om na 4—7 sec. voor een karakteristiek geruisch plaats te maken. In de overige gevallen gaat de toon onmiddellijk van het karakteristieke gemisch vergezeld. Zijn hoogte (steeds ± *fis*$_4$) gaat na 6—8 sec. verloren en het zuivere geruisch blijft voortbestaan om — en dit is immer het geval — in het normale geruisch te worden opgelost. Soms wordt van een gevoel van spanning melding gemaakt.

a_2. B. Het nabeeld is kort, (± 1$^1/_3$ sec.) zwak en hoog gelegen. Een trouwens weinig geaccentueerd gevoel van spanning wordt slechts tweemaal vermeld. Steeds sluit zich een „zwart" interval (periode van absolute of betrekkelijke stilte) (duur 10.5—11 sec.) onmiddellijk bij het nabeeld aan. Somwijlen wordt het gevolgd door een muzikaal toontje, waarnaast het normale gemisch zich ontwikkelt en dermate versterkt wordt, dat het den toon, welks hoogte tusschen die van het nabeeld en die van den prikkel gelegen is, overstemt. Van tijd tot tijd wordt dit gemisch door een hoogen vogeltoon onderbroken.

M. Steeds in onmiddellijke aansluiting aan den prikkel een geruisch met toonkarakter, waarvan hoogte en intensiteit sterk wisselen. Wat de eerste betreft, tusschen d_6 en a_2. Geleidelijk verdwijnt het toonkarakter, waardoor het karakteristieke geruisch alleen blijft bestaan. Een enkelen keer een sterk gevoel van spanning, dat soms pijngewaarwordingen veroorzaakt.

cis$_3$ B. Kort (± 1 sec.) en zwak nabeeld, dat in $^5/_6$ der gevallen onmiddellijk door een „zwart" interval, welks duur tusschen 13—16 sec. wisselt, wordt gevolgd. Langzamerhand keert het normale geruisch, geleidelijk versterkt terug.

M. Steeds in aansluiting aan den prikkel een geruisch, waarin duidelijk een bepaalde hoogte is waar te nemen; gewoonlijk behoort zij tot het 6e octaaf. De toon vermindert geleidelijk in intensiteit, zoodat ten slotte een karakteristiek geruisch overblijft, waarin echter nog gemakkelijk een zekere toonshoogte onderscheiden wordt. Somtijds ondergaat de qualiteit van dit geruisch een verandering: het vermindert niet alleen in intensiteit, doch ook in rijkdom; het zakt geleidelijk, wat zijn hoogte betreft.

a_3 B. Het nabeeld is kort (± 1,1 sec.), zwak en hooggelegen. Somtijds gebeurt het, dat een zwak muzikaal toontje er zich bij aansluit, welks duur $3^1/_2$—4 sec. bedraagt. Daarna treedt een periode van absolute of betrekkelijke stilte in. In bijna alle gevallen wordt dit „zwart" interval onmiddellijk na het verdwijnen van het nabeeld waargenomen; zijn duur wisselt van $19^1/_2$ tot $20'/_2$ sec. Langzamerhand keert dan het normale geruisch, doch versterkt, terug. Veelal worden, min of meer regelmatig, vogelgeluidjes, onderling soms duidelijk in toonshoogte van elkaar verschillend, tusschen het geruisch door gehoord. Een, somtijds zeer geaccentueerd gevoel van spanning, gaat vaak met de periode van absolute of betrekkelijke stilte gepaard.

M. In nagenoeg alle gevallen onmiddellijk na het uitklinken van den prikkel een geruisch met toonkarakter (± $1^1/_2$ octaaf hooger dan *fis*$_4$). Soms ook wordt slechts een toon waargenomen, die na 14—17 sec. voor een geruisch plaats maakt.

De hoogte van den toon ondergaat in enkele gevallen een verandering: op het eerste oogenblik vrij laag, stijgt hij tot ± d_6. Zoowel toon als geruisch verliezen geleidelijk aan kracht. De pulsaties, vóór het geven van den prikkel gehoord, komen gedurende de proeven sterker en met duidelijk uitgesproken toonkarakter terug. Een enkelen keer vindt men van een gevoel van spanning gewag gemaakt.

c_4. B. Het nabeeld is kort (± 1,1 sec.), zwak en gillend. In $^4/_6$ der gevallen gaat het nabeeld in een uiterst zwakken toon van andere hoogte (lager dan het nabeeld, hooger dan de prikkel) over, wiens duur tusschen 4 en $7^1/_2$ sec. varieert. Een periode van absolute of betrekkelijke stilte sluit zich daarbij onmiddellijk aan. Haar duur bedraagt van 14—25 sec., terwijl zij voor de gevallen, waarin het „zwart" interval het nabeeld onmiddellijk volgt tusschen 13 en 15

sec. wisselt. Ten slotte keert het normale geruisch geleidelijk versterkt terug, steeds door meerdere muzikale, hooggelegen toontjes onderbroken. In één geval slechts een, trouwens weinig geaccentueerd gevoel van spanning.

M. Meerendeels onmiddellijk na het uitklinken van den prikkel een geruisch met toonkarakter (hoogte: $\pm c_5$, d_5; duur 24—31 sec). In enkele gevallen wordt een zuivere toon waargenomen, die eerst later voor het karakteristieke geruisch plaats maakt, dat zich op zijn beurt in het normale geruisch, van tijd tot tijd door pulsaties en krekelgeluidjes onderbroken, oplost.

e_4. B. De gemiddelde duur van het nabeeld, dat veelal sterk en zeer hoog is, bedraagt $\pm$ 2 sec. Onmiddellijk aansluitend een geregeld zwakke, muzikale toon, welks hoogte tusschen die van het nabeeld en die van den prikkel begrepen is. Soms gaat de overgang van nabeeld in muzikalen toon zoo geleidelijk in zijn werk, dat het eerste den indruk maakt tijdens zijn uitklinken iets muzikaal te worden. Deze toon houdt van 1 tot 18 sec. aan en maakt plaats voor een periode van absolute of betrekkelijke stilte, wier duur tusschen 3 en 34 sec. begrepen is. Ten slotte keert het normale geruisch, geleidelijk versterkt, terug. Slechts eens wordt een gevoel van spanning vermeld.

M. Bijna immer onmiddellijk na het uitklinken van den prikkel een geruisch met toonkarakter (hoogte $\pm c_5$). Zoowel toon als geruisch verminderen vrij spoedig in intensiteit om voor het normale geruisch plaats te maken.

f_4. B. Het nabeeld is zeer sterk en hoog; zijn gemiddelde duur bedraagt $1^3/_4$ sec. Steeds maakt het plaats voor een muzikalen toon, wiens hoogte tusschen die van nabeeld en prikkel gelegen is. Zijn intensiteit neemt geleidelijk af om na een zeker tijdsverloop, welks duur voor 3 bepaalde gevallen resp. 4, $7^1/_2$ en $20^1/_2$ sec. bedraagt, plaats te maken voor een periode van absolute of betrekkelijke stilte. (duur $\pm$ 6 sec.). Dit interval lost zich niet in het normale geruisch op, doch maakt wederom voor een muzikalen toon plaats, wiens duur tusschen 7 en 18 sec. wisselt en waarmede zich het geleidelijk versterkte, normale geruisch mengt, van tijd tot tijd door vogelgeluidjes onderbroken, waarin hij ten slotte ondergaat.

M. Slechts een enkelen keer vinden wij een geruisch met toonkarakter, onmiddellijk na het uitklinken van den prikkel, vermeld. Het vermindert, tot het einde zijn hoogte behoudend ($\pm c_5$), geleidelijk in intensiteit, om voor het normale geruisch plaats te maken. Meestal treedt echter in onmiddellijke aansluiting aan den prikkel een sterke, hooge toon (6e octaaf) op, die niet al te lang van duur (7—9 sec.),

langzamerhand in sterkte afneemt. Ten slotte keert het normale geruisch weer.

a_4. B. Het nabeeld, zich onmiddellijk aan den prikkel aansluitend, is hoog en sterk; zijn gemiddelde duur bedraagt $\pm 1^1/_4$ sec.) In nagenoeg alle gevallen wordt het door een muzikalen toon gevolgd, wiens hoogte tusschen die van nabeeld en prikkel gelegen is en wiens duur van 2 tot 4 sec. wisselt. Deze toon maakt voor een periode van absolute of betrekkelijke stilte plaats, die zich dan langzamerhand in een versterkt normaal geruisch oplost.

M. In 17/20 van de gevallen wordt onmiddellijk na het uitklinken van den prikkel een toon gehoord, die langzamerhand in intensiteit aanzwellend (het maximum wordt na 2—3 sec. bereikt) uiterst langzaam en geleidelijk wegsterft. Zijn hoogte komt ongeveer met die van den prikkel overeen; zijn duur is aanzienlijk en bedraagt van 21—63 sec. Hij wordt, wat de grootste tijdswaarden betreft, niet steeds continueel gehoord; hij is duidelijk waarneembaar, hoewel zijn intensiteit natuurlijk betrekkelijk gering is. Bij discontinuiteit wordt hij veelal onder den vorm van pulsaties waargenomen, van dezelfde periodiciteit als die, welke het sujet ook buiten de proeven observeert. Ten slotte treden de gewone entotische geruischen op.

In 3 gevallen wordt onmiddellijk na het uitklinken van den prikkel een sterk, karakteristiek geblaas gehoord, welks duur van 20—58 sec. wisselt. Het is vrij geregeld discontinu en maakt voor het normale geruisch plaats, waar doorheen het nog een enkelen keer wordt waargenomen.

d_8. B. Het nabeeld is zeer hoog en sterk; zijn gemiddelde duur bedraagt $\pm 1^1/_5$ sec. Vrij geregeld maakt het sujet van een vaak zeer intens gevoel van spanning melding, dat gaandeweg verdwijnt. In 11/12 der gevallen wordt het nabeeld door een periode van absolute of betrekkelijke stilte gevolgd. In ongeveer de helft van die gevallen loopt haar duur van 13 tot 17 sec., waarna zij voor het langzamerhand versterkt normaal geruisch plaats maakt. In de overige gevallen is dit stille interval veel korter (8—10 sec.) om niet terstond voor het normaal geruisch, doch voor een tweede nabeeld, een continueelen toon, plaats te maken, wiens duur van 7 tot 10 sec. wisselt en die ten slotte in het geleidelijk versterkt normaal geruisch ondergaat. Slechts één geval vinden wij vermeld, waarin dit tweede nabeeld zich onmiddellijk aan het eerste aansluit. Zijn hoogte is lager dan die van het eerste.

M. In onmiddellijke aansluiting aan den prikkel, een snel uitklinkende, geleidelijk in sterkte minderende toon, ongeveer in de nabijheid van a_4 gelegen. In nagenoeg alle gevallen wordt hij

onmiddellijk door een zeer sterk geblaas gevolgd. De duur van dit geblaas varieert tusschen 65 en 93 sec.; het intensiteits maximum wordt na 2,5 à 3 sec. bereikt; daarna sterft het uiterst langzaam en geleidelijk uit. Het komt later soms nog een enkelen keer terug. Door dit geblaas heen klinken van tijd tot tijd pulsaties (hoogte: $\pm a_4$), zwak bij de sterkte van het geblaas vergeleken.

f_5. B. De gemiddelde duur van het nabeeld, dat zich onmiddellijk aan den prikkel aansluit, bedraagt 2 sec. Het is hoog (krekelgeluid), sterk, vaak „geweldig" sterk. Steeds wordt het door een periode van absolute of betrekkelijke stilte gevolgd, (duur 5—16 sec.) gedurende welke een dikwijls zeer sterk gevoel van spanning wordt waargenomen. In sommige gevallen treedt na dit interval nog een tweede nabeeld op, lager dan het eerste, maar langer van duur (3—7 sec.). In andere gevallen — en deze zijn het meest talrijk — lost de stille periode zich op in een geleidelijk versterkt normaal geruisch, door enkele vogelgeluidjes onderbroken.

M. In sommige gevallen, onmiddellijk na het uitklinken van den prikkel, een hooge toon. Daaraan direct aansluitend een karakteristiek, continueel geblaas. (Duur: 69—87 sec.). Meestal echter volgt dit geblaas den prikkel op den voet; het is zeer sterk en draagt somtijds, vooral onmiddellijk na zijn optreden een toonkarakter. Van tijd tot tijd wordt het door de gewone pulsaties onderbroken. Ten slotte keert het normale geruisch weer.

a_5. B. Het nabeeld is betrekkelijk lang (duur: $\pm$ 3 sec.), sterk, hoog (krekelgeluid) en schijnt zich onmiddellijk aan den prikkel aan te sluiten. In de meeste gevallen wordt het gevolgd door een periode van absolute of betrekkelijke stilte (duur: 3—12,5 sec.). In een derde der gevallen echter komt het normale geruisch terug, om nu eens krachtiger te worden, dan weer voor een tweede nabeeld, veelal een muzikalen toon, lager en zwakker dan het eerste, plaats te maken.

De duur van dit nabeeld bedraagt van 4—13 sec. Ten slotte maakt ook dit nabeeld plaats voor een geleidelijk versterkt normaal geruisch.

M. Slechts in één van de 10 gevallen vinden wij onmiddellijk na den prikkel een korten toon vermeld. Anders treedt in directe aansluiting aan den prikkel een sterk geblaas op, dat soms — vooral in het eerste begin — een duidelijk toonkarakter (grenstoon) draagt. Gewoonlijk houdt het geblaas zeer sterk doch niet continueel aan; zoo verdwijnt het in 5 van de 10 gevallen eerst voorgoed na 46—71 sec. In 3 gevallen wisselt het oogenblik van het eerste verdwijnen tusschen 15 en 15,5 sec. Gedurende het laatste stadium

Proefpersoon B.

	Duur v. h. 1ste nabeeld	Sterkte v. h. 1ste nabeeld	Gevoel van spanning	Periode van absolute of betrekkelijke stilte	2de nabeeld	Geblaas
e_2 (6)	1	zwak	zelden, kort en zwak.	10—16 na het 1ste nabeeld		
f_2 (6)	1	zwak	meestal, niet al te sterk.	6 - 13.5 na het 1ste nabeeld		
g_2 (6)	1.25	zwak		5—9.5 na het 1ste nabeeld	2—3.5 meestal na het 1ste nabeeld.	
a_2 (6)	1.3	zwak	zelden, zwak.	10.5 —11 na het 1ste nabeeld	Kort, na de stille periode.	
cis_3(6)	1	zwak		13—16 na het 1ste nabeeld		
a_3 (7)	1.1	zwak	duidelijk, waarneembaar, niet al te geaccentueerd.	19.5 - 20.5 In 6 gevallen na 1ste nabeeld. In 1 geval na den zich aan het nabeeld aansluitenden muzikalen toon.	3.5—4 somtijds, zwak, onmiddellijk aansluitend aan het 1ste nabeeld.	
				13—15 In 4 gevallen na den muzikalen toon.	4—7.5 in 4 gevallen onmiddellijk na het 1ste nabeeld.	
c_4 (6)	1.1	zwak	zelden, niet al te geaccentueerd.	14—25 In 2 gevallen na het 1ste nabeeld.		
e_4 (6)	2	veelal sterk	zelden	3—34 na den zich aan het nabeeld aansluitenden muzikalen toon.	1—18 steeds na het 1ste nabeeld.	
f_4 (6)	1.75	sterk	meestal, somtijds zeer sterk.	6 na den muzikalen toon.	4—20.5 steeds na het 1ste nabeeld.	
a_4(22)	1.25	sterk	somtijds.	6 nagenoeg altijd na den muzikalen toon.	18 steeds na het 1ste nabeeld.	
d_5(12)	1.8	sterk	geregeld.	nagenoeg altijd na het 1ste nabeeld in 6 gevallen: 8—10 in 5 gevallen: 5—16	7—10 in 5 gevallen na de stille periode.	
f_5(12)	2	vaak zeer sterk	geregeld, vaak zeer sterk.	na het 1ste nabeeld.	3—7 in 3 gevallen na de stille periode.	
a_5(12)	3	sterk	zelden, weinig geaccentueerd.	3—12.5 meestal na het 1ste nabeeld.	4—13 in 2 gevallen na de stille periode.	
e_6(16)	2.6	sterk	geen.	2—10 na het 1ste gesis.		3—7 Tijdens of na het 1ste nabeeld. 15—40 Intermitteerend geblaas.

Proefpersoon M.

	1ste Nabeeld	Toonshoogte van het nabeeld	Duur van het nabeeld in sec.
e_2 (7)	In 6 gevallen geruisch met toonkarakter In 1 geval: toon	weinig lager dan fis_4	toon: 2 geruisch: 15 21
f_2 (8)	In 5 gevallen geruisch met toonkarakter In 3 gevallen toon	weinig hooger dan fis_4	
g_2 (8)	In 2 gevallen geruisch met toonkarakter In 6 gevallen toon	weinig hooger dan fis_4	toon: 4—7 (6—8) geruisch: 17 26
a_2 (8)	Geruisch met toonkarakter	tusschen d_6 en fis_4	
cis_3 (8)	Geruisch met toonkarakter	tusschen d_6 en fis_4	
a_3 (12)	In 11 gevallen geruisch met toonkarakter In 1 geval toon	$\pm$ 1½ octaaf hooger dan fis_4	toon: 14—17
c_4 (7)	In 4 gevallen geruisch met toonkarakter In 3 gevallen toon	$\pm$ c_5, d_5	toon: 24—31
e_4 (8)	In 6 gevallen geruisch met toonkarakter In 2 gevallen toon	hooger dan c_5	
f_4 (12)	Nagenoeg altijd toon	$\pm$ 6e octaaf	toon: 7—9
a_4 (20)	In 17 gevallen toon In 3 gevallen geblaas	meerendeels $\pm$ c_5	toon: 21—63 (niet continueel)
d_5 (17)	Nagenoeg altijd geblaas		geblaas: 65—93
f_5 (10)	Nagenoeg altijd geblaas		geblaas: 69—87
a_5 (8)	Steeds geblaas		geblaas: 46—71 (niet continueel)
e_6 (8)	Steeds geblaas	hooger dan c_5	geblaas: 13—35
c_7 (2)	Karakteristiek geruisch, geen geblaas		

van zijn bestaan treden vaak nog andere verschijnselen op, zooals pulsaties enz.

e_6. B. Onmiddellijk aansluitend nabeeld, sterk en hoog (krekelgeluid). (Duur: $2^3/_5$ sec.). Tijdens en na het nabeeld doet zich een bijzonder sterk geblaas hooren. Een enkele exceptioneel groote waarde uitgezonderd (15,5 sec.), houdt het van 3 tot 7 sec. aan, om dan voor een periode van absolute of betrekkelijke stilte plaats te maken (duur: 2—10 sec.). Daarna ontmoet men opnieuw een geblaas,

intermitteerend, van een ietwat anderen aard dan het eerste. De intervallen tusschen dit geblaas kenmerken zich door een geleidelijk toenemend geruisch. Dit tweede geblaas verdwijnt eerst voor goed na 15—40 sec. Ten slotte keert het normale geruisch, langzamerhand versterkt, terug.

M. Onmiddellijk aansluitend aan den prikkel een duidelijk waarneembaar geblaas, dat vooral in het eerste begin een toonkarakter draagt (hooger dan c_5). Dit geblaas mindert zeer snel in intensiteit; na 2 of 3 sec. wordt er reeds een aanzienlijke concentratie der opmerkzaamheid gevorderd om het te kunnen volgen; in 7 gevallen wordt het na 13—15 sec. niet meer waargenomen. Soms is het niet continueel; het tijdstip van het eerste verdwijnen wisselt tusschen 4 en 23 sec. Gewoonlijk wordt het door het normale geruisch overstemd.

c_7. M. Onmiddellijk na het uitklinken van den prikkel een karakteristiek geruisch, ook voor de proef, maar minder sterk, gehoord.

In de beide voorgaande tabellen bevinden zich de voornaamste gegevens met betrekking tot aard en duur der verschijnselen, zooals zij zich bij onze proefpersonen voor de prikkels, waarvan wij ons bedienden, hebben voorgedaan.

CONCLUSIES.

1. Steeds is in nagenoeg onmiddellijke aansluiting aan den prikkel een nabeeld van constanten aard, individueel verschillend, gegeven. Voor lagere prikkels bestaat het hoofdzakelijk in een geruisch met toonkarakter, terwijl het laatste voor den discant meer op den voorgrond treedt. In hoogere regionen komt een gebied, waarin het nabeeld tot een karakteristiek blaasgeruisch wordt.

Het sterkste nabeeld wordt door den hoogen discant gegeven. De duur wisselt van 2 sec. tot $^1/_2$ minuut. Wat de toonshoogte van het nabeeld betreft, zij is steeds hooger dan die van den prikkel. De laagste prikkels geven over het algemeen het laagste, de hoogste het hoogste nabeeld.

2. Na een interval van 2 sec. tot $^1/_2$ minuut volgt veelal een 2de nabeeld, minder hoog dan het eerste, meestal langer van duur en veel minder duidelijk te onderscheiden van het normale entotische geruisch.

Scheikunde. — De Heer VAN DER WAALS biedt namens den Heer A. SMITS eene mededeeling aan: *„Over kritische eindpunten in ternaire stelsels". III.*

(Mede aangeboden door den Heer P. ZEEMAN).

1. Projecties op den concentratie-driehoek.

Reeds in een paar vroegere mededeelingen heb ik over het optreden van kritische eindpunten in ternaire stelsels geschreven [1]), voornamelijk om het belang, dat dit onderwerp voor de *petrografie* en speciaal voor de *chemie van het magma* heeft.

In mijn laatste mededeeling zijn achtereenvolgens 6 gevallen besproken, waarvan het zesde betrekking had op het optreden van een binaire verbinding als vaste phase.

De beschouwing van een geval, dat een ternaire verbinding als vaste phase optreedt, werd toen tot later uitgesteld, omdat het mij voorkwam, dat dit geval toch voorloopig geen onderwerp van studie zou zijn.

Het duurde echter niet lang of Dr. MOREY deelde mij mede, dat hij in het Geophysical Laboratory of the Carnegie Institution of Washington bezig was met de studie van het ternaire stelsel H_2O—SiO_2—K_2O, waarbij zich een geval voordeed, dat nog niet door mij was behandeld, zoodat het wenschelijk was geworden mijn vroegere beschouwingen uit te breiden.

Gaarne had ik, vooral ter wille van Dr. MOREY, direct na zijn mededeeling met dit werk willen beginnen, doch gebrek aan tijd noodzaakte mij dit tot heden uit te stellen.

7e *Geval.* Onze vorige beschouwingen voortzettende, zullen wij dus beginnen met het geval, dat de vluchtige komponent A noch met B noch met C kritische eindpunten geeft, doch dat een ternaire verbinding D_t optreedt, die in de vloeistof- en dampphase min of meer dissocieert, en met A kritische eindpunten levert. Dit geval is schematisch aangegeven in Fig. 1.

In deze figuur zijn in de eerste plaats aangegeven de ternaire eutectische vloeistof- en damplijnen, dus de vloeistoffen en dampen, die met twee vaste stoffen koëxisteeren. In de tweede plaats is aangegeven de kritische eindpuntskromme.

---

[1]) Kon. Akad. v. Wet. 25 Juni 1910. 296.
„ „ „ 29 Juli 1912. 149.

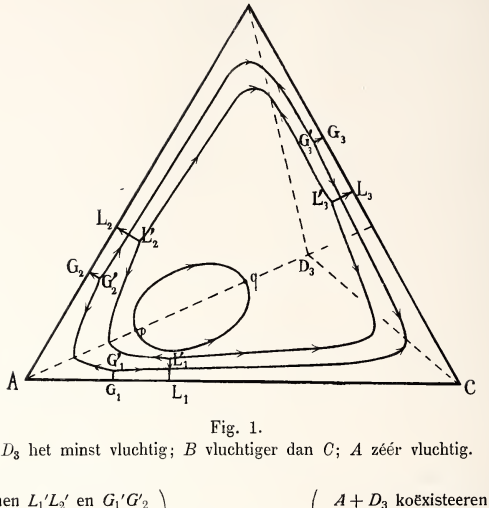


Fig. 1.
D_3 het minst vluchtig; B vluchtiger dan C; A zéér vluchtig.

De lijnen $L_1'L_2'$ en $G_1'G_2'$			$A+D_3$ koëxisteeren
„ „ $L_2'L_3'$ „ $G_2'L_3'$	hebben betrekking		$B+D_3$ „
„ „ $L_1'L_3$ „ $G_1'G_3'$	op de vloeistof-		$C+D_3$ „
„ „ L_1L_1' „ G_1G_1'	resp. dampphasen		$A+C$ „
„ „ L_2L_2' „ G_2G_2'	die met		$A+B$ „
„ „ L_3L_3' „ G_3G_3'			$B+C$ „

De pijltjes geven op elke kromme de richting naar hoogere temperatuur aan.

De gesloten kromme pq is de kritische eindpuntskromme met de ternaire verbinding tot vaste phase. Langs deze lijn vinden dus kritische verschijnselen plaats naast de vaste ternaire verbinding D_3. De kritische eindpunten, die men vindt, uitgaande van de ternaire verbinding D_3 en zuiver A liggen in de punten p en q. Bij toevoeging van B, zoowel als van C naderen deze punten tot elkaar, totdat zij tenslotte samenvallen. Nu is hier aangenomen, dat de ternaire verbinding tot de hoogste eutectische temperatuur, die in het ternaire stelsel voorkomt, bestaanbaar is.

Is dit echter niet het geval, en ontleedt de ternaire verbinding vóór dat deze temperatuur is bereikt, zoodat een dubbelzout D_2 als vaste phase optreedt, dan wordt de figuur, zooals in Fig. 2 is aangegeven.

Op de vloeistof- en damplijnen, die de vloeistoffen en dampen aangeven, die met D_3+C en D_3+B koëxisteeren treden nu de

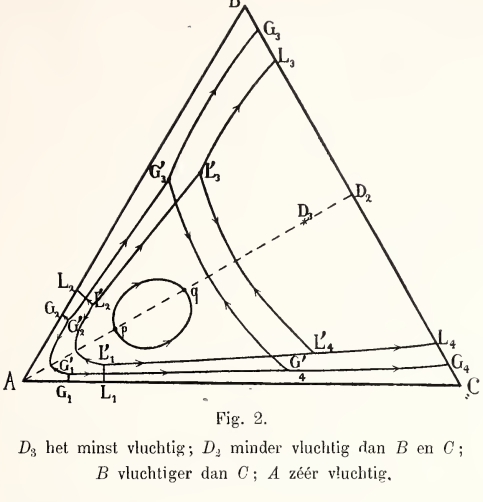


Fig. 2.

D_3 het minst vluchtig; D_2 minder vluchtig dan B en C; B vluchtiger dan C; A zéér vluchtig.

transformatiepunten L'_4 en G''_4 resp. L'_3 en G''_3 op, vanwaar nu nieuwe eutectische lijnen uitgaan, die de volgende koëxistenties aangeven.

L'_4L_4 en G''_4G_4 voor vloeistof- of resp. dampphasen met $C + D_2$
L'_3L_3 „ G''_3G_3 „ „ „ „ „ „ $B+D_2$
en $L'_3L'_4$ „ $G''_3G''_4$ „ „ „ „ „ „ D_3+D_2

Het zou kunnen voorkomen, dat nu opnieuw kritische eindpunten optraden, en nu naast D_2 als vaste stof, doch dit geval laten wij hier voorloopig buiten beschouwing.

Hier dient nog opgemerkt te worden, dat de kritische eindpuntskromme ook zóó geteekend had kunnen worden, dat zij de lijnen G''_4, G''_3 en $L'_4L'_3$ snijdt. Deze snijding zou dan echter geen physische beteekenis hebben gehad, daar de laatstgenoemde lijnen betrekking hebben op andere temperaturen, dan waarvoor de kritische eindpuntskromme geldt.

8e *Geval.* Wel willen wij het geval nagaan, dat zich voordoet, wanneer in het vorige geval de ternaire verbinding D_3 ontleedt, vóórdat het kritisch eindpunt q is bereikt, en bij hoogere temperaturen kritische verschijnselen met vast D_2, in plaats van met

vast D_3 optreden. Wanneer dit zich voordoet wordt Fig. 2 veranderd in Fig. 3.

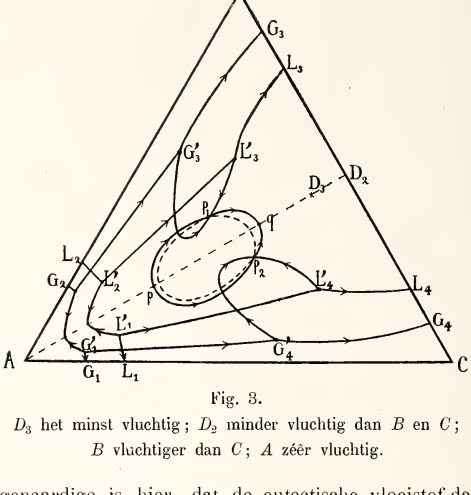


Fig. 3.

D_3 het minst vluchtig; D_2 minder vluchtig dan B en C; B vluchtiger dan C; A zéér vluchtig.

Het eigenaardige is hier, dat de eutectische vloeistof-damplijnen, die betrekking hebben op de koëxistentie met $D_3 + D_2$, kontinu in elkaar overgaan in de punten p_1 en p_2, hetgeen dus twee *dubbel kritische eindpunten* zijn.

In deze twee punten snijden de beide kritische eindpuntskrommen, die van D_3 en die van D_2 elkaar.

9e *Geval.* Evenals in het vorige geval kunnen zich twee dubbel kritische eindpunten voordoen, wanneer, behalve de ternaire verbinding, ook de komponent C met A kritische eindpunten oplevert. Wij krijgen dan een samenhang, zooals in Fig. 4 is aangeduid.

De dubbel-kritische eindpunten P_1 en P_2 zijn de snijpunten van twee kritische eindpuntskrommen.

Bij de eene kritische eindpuntskromme treedt de ternaire verbinding D_3, en bij de andere de komponent C als vaste phase op. Door de twee snijpunten gaan natuurlijk tevens de daarbij behoorende continue eutektische vloeistof-damplijnen. In deze figuur is verder ondersteld, dat, evenals in het vorige geval, uit de ternaire verbinding bij een temperatuur boven het kritisch eindpunt p, een binaire verbinding, D_2 ontstaat. Komen nu in het binaire systeem A—B ook

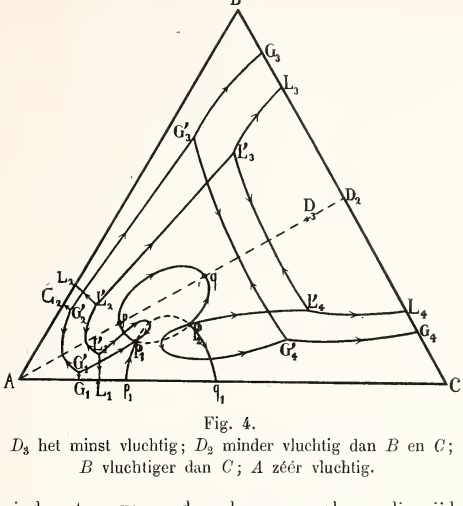


Fig. 4.
D_3 het minst vluchtig; D_2 minder vluchtig dan B en C;
B vluchtiger dan C; A zéér vluchtig.

kritische eindpunten voor, dan kunnen ook op die zijde van den driehoek nog twee dubbel kritische eindpunten ontstaan, hetgeen wij hier niet afzonderlijk zullen behoeven aan te geven.

Bovendien kan nog een combinatie met Fig. 3 optreden, doch ook dit geval volgt zóó gemakkelijk uit de voorgaande, dat dit evenmin een afzonderlijke bespreking behoeft.

Zoo zal het ook duidelijk zijn, dat in dit laatste geval de twee, van de zijden AC en AB komende kritische eindpuntskrommen, die op de koëxistentie van een kritische phase met vast C resp. met vast B betrekking hebben, met elkaar in kontakt kunnen komen, zooals vroeger reeds door mij werd geteekend, (Fig. 5 in mededeeling II) en dan kan dit geval b.v. gecombineerd met geval 7 of 8 voorkomen.

Wat echter belangrijker is op 't oogenblik, dat is het feit, dat door Dr. Morey bij de studie van het stelsel $H_2O—SiO_2—K_2O$, verschijnselen zijn gevonden, die er op wijzen, dat dit stelsel, wat de hoofdzaak aangaat zich waarschijnlijk bij Fig. 4 aansluit, wanneer wij ons n.l. voorstellen, dat A = H_2O, C = SiO_2 en B = K_2O. Het stelsel H_2O-SiO_2 geeft twee kritische eindpunten; verder heeft Dr. Morey gevonden, dat in dit stelsel een ternaire verbinding $KHSi_2O_5$ optreedt, die waarschijnlijk ook twee kritische eindpunten oplevert, waarvan het eerste bij ± 365° en het tweede bij ± 500° ligt. Verder heeft hij geconstateerd, dat deze ternaire verbinding bij hoogere tem-

peraturen uiteenvalt in de binaire verbinding $K_2Si_2O_5$ en in een oplossing, die rijk is aan SiO_2. De kritische eindpuntskromme van de verbinding behoeft natuurlijk niet in contact te komen met die van SiO_2 doch waarschijnlijk is dit wel het geval, en dan geeft fig. 4 de verschijnselen schematisch, althans wat hoofdzaken betreft, volkomen weer al is de ligging der damplijnen véél eenzijdiger dan hier geteekend is. Het is echter niet uitgesloten, zooals Dr. Morey opmerkt, dat ook de binaire verbinding kritische eindpunten oplevert, doch daar dit op 't oogenblik nog onbekend is, kunnen wij deze mogelijke complicatie voorloopig onbesproken laten. Nu is het door Dr. Morey bestudeerde stelsel echter zeker nog een weinig samengestelder, dan dat in Fig. 4 aangegeven, want er treedt nog een tweede ternaire verbinding op, n.l. $K_2Si_2O_5 . H_2O$. Deze ternaire verbinding geeft geen kritische eindpunten. De figuur verandert echter bij inachtneming ook van deze verbinding slechts weinig.

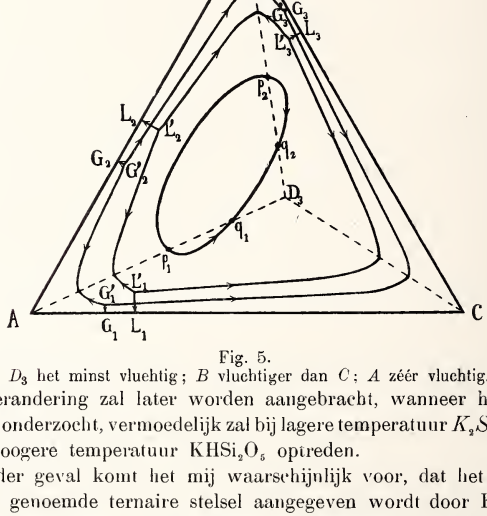


Fig. 5.
D_3 het minst vluchtig; B vluchtiger dan C; A zéér vluchtig.

Deze verandering zal later worden aangebracht, wanneer het stelsel nader is onderzocht, vermoedelijk zal bij lagere temperatuur $K_2Si_2O_5H_2O$ en bij hoogere temperatuur $KHSi_2O_5$ optreden.

In ieder geval komt het mij waarschijnlijk voor, dat het typische van het genoemde ternaire stelsel aangegeven wordt door Fig. 4, en zoo zal deze figuur vermoedelijk tot leiddraad voor het verdere onderzoek goeden dienst kunnen doen.

Geval 10. Tot hier werden gevallen beschouwd, die zich kunnen

voordoen bij ternaire stelsels met één vluchtige komponent. Thans zullen wij onderstellen, dat A en B beide vluchtig zijn en een ternaire verbinding D_3 optreedt, die met A en B kritische eindpunten geeft, terwijl C noch met A, noch met B kritische eindpunten levert. Wij krijgen dan Fig. 5, die geen verdere toelichting behoeft.

Geval 11. Het geval dat wij thans gaan beschouwen verschilt alleen daarin van het vorige, dat in het binaire systeem A—C kritische eindpunten optreden. De kritische eindpuntskromme voor vast D en vast C snijden elkaar, en geven daarbij aanleiding tot het ontstaan van twee dubbel kritische eindpunten P_1 en P_2.

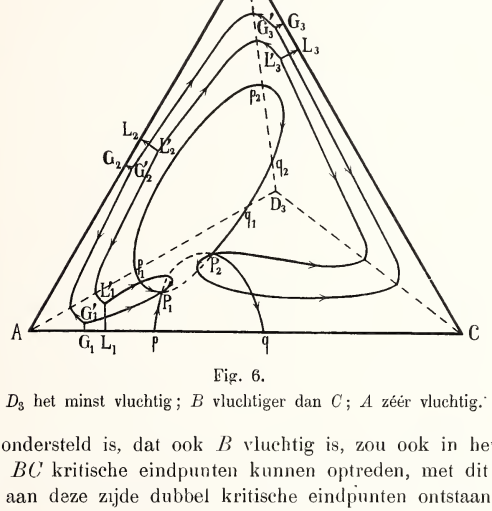


Fig. 6.

D_3 het minst vluchtig; B vluchtiger dan C; A zéér vluchtig.

Daar ondersteld is, dat ook B vluchtig is, zou ook in het binaire systeem BC kritische eindpunten kunnen optreden, met dit gevolg, dat ook aan deze zijde dubbel kritische eindpunten ontstaan.

Geval 12. Thans zullen wij overgaan tot het geval, dat de drie komponenten vluchtig zijn, doch een hoog smeltende en veel minder vluchtige ternaire verbinding vormen, die met de drie komponenten kritische eindpunten levert. Ook hier wordt, evenals in de vorige gevallen, ontmenging in de vloeistofphasen buiten gesloten.

Fig. 7 brengt het hier onderstelde geval in teekening en laat zien, dat de ternaire verbinding D_3 met alle mengsels kritische eindpunten

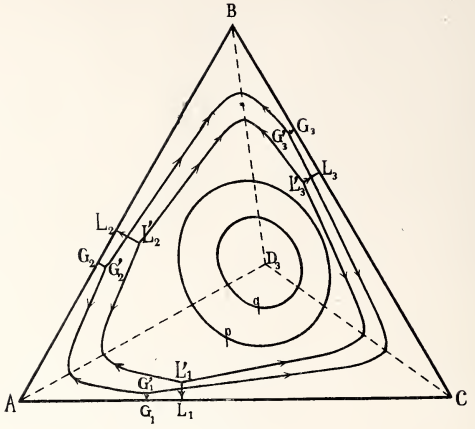


Fig. 7.
D_3 zéér weinig vluchtig; A, B en C zéér vluchtig.

geeft, zoodat er twee gesloten kritische eindpuntskrommen ontstaan, een binnenste q-kromme en een buitenste p-kromme.

Komt nu in een der binaire stelsels een maximum kritische temperatuur voor, dan bestaat nog de mogelijkheid, dat de ring geopend wordt, doordat op twee plaatsen de p- en de q-kromme kontinu in elkaar overgaan.

Hoewel de hier besproken gevallen met een aantal andere zouden kunnen worden aangevuld, zal ik het voorloopig hierbij laten, om dit onderwerp weer op te vatten, zoodra het experiment een dieper ingaan of een uitbreiding der beschouwingen wenschelijk maakt.

II. *De P,T-figuur.*

Vierphasenlijnen en kritische eindpuntskrommen.

Daar bij het onderzoek van Dr. Morey PT-lijnen worden bepaald, was het gewenscht ook deze krommen d.w.z. de *vierphasenlijnen* voor een paar der hier beschouwde gevallen in teekening te brengen.

Wanneer men de hier gegeven projecties der eutectische vloeistof en damplijnen nagaat, rekening houdende met de richting, waarin de temperatuur stijgt en bedenkt, dat, waar een eutectische lijn gesneden wordt door een lijn, die de twee koëxisteerende vaste phasen met elkaar verbindt, een maximum temperatuur heerscht, dan is deze

afleiding over 't algemeen gemakkelijk globaal aan te geven, mits men daarbij gebruik maakt van de regels, die de relatieve ligging der vierphasenlijnen om een bepaald quintupelpunt aangeven.

Ik wil daarom eerst nog eenige oogenblikken stil blijven staan bij de afleiding dier regels.

Indien de concentraties der coëxisteerende phasen in een stelsel van een willekeurig aantal componenten gegeven zijn, bestaan in de P,T-figuur bepaalde betrekkingen voor de relatieve ligging der lijnen voor monovariante evenwichten. Voor quadrupelpunten is door Dr. SCHEFFER een regel afgeleid, welke dit verband aangeeft en welke de constructie van de driephasenlijnen mogelijk maakt, indien de volgorde in concentratie der vier phasen bekend is.[1]) Daarop is dezelfde regel, eenigszins anders afgeleid en geformuleerd, door SCHREINEMAKERS[2]) gegeven. De ligging der vierphasenlijnen om een quintupelpunt is door SCHREINEMAKERS reeds in „Heterogene Gleichgewichte III 1" beschreven; de daarvoor geldende betrekkingen zijn onlangs door hem nader toegelicht.[3])

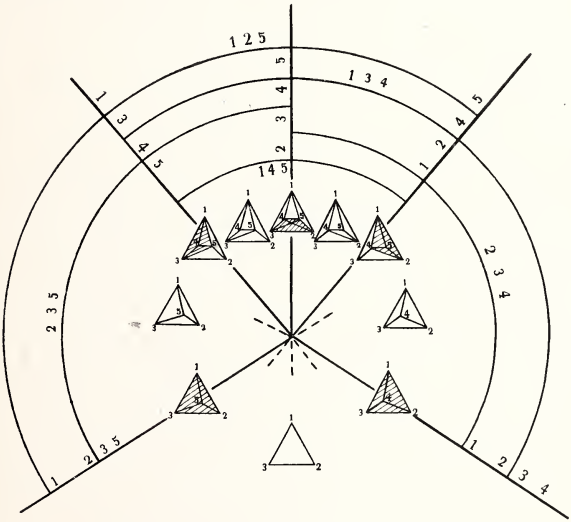


Fig. 8.

[1]) Kon. Akad. v. Wet. 28 Sept. 1912, 446. Z. f. phys. Chem. **84**. 707 (1913)
[2]) Z. f phys. Chem. **82**, 59 (1913).
[3]) Kon. Akad. v. Wet. 25 Nov. 1915.

Deze betrekkingen heb ik bij de constructie der onderstaande P,T-figuren gebruikt aan de hand van de volgende figuren, welke Dr. SCHEFFER bij zijn geciteerd onderzoek reeds had afgeleid, maar waarvan de publicatie achterwege is gebleven, daar het essentieele reeds door SCHREINEMAKERS gepubliceerd bleek te zijn, en de afleiding alleen in vorm eenigszins verschilt. Bij zijn onderzoek over den quadrupelpuntsregel toonde SCHEFFER aan, dat geen enkele tweephasencoëxistentie bestaan kan over een ruimtehoek, die grooter is dan 180°. Gebruik makende van de opvulling van de ruimte om de quadrupellijn door tweephasencoëxistenties, kwam hij tot den quadrupelpuntsregel. De volgende figuren zijn nu door toepassing van dezelfde principes door hem geconstrueerd voor de quintupelpunten. Door toepassing van het principe van de opvulling der ruimte om het quintupelpunt, die nu vierdimensionaal is, en uit driephasencoëxistenties moet bestaan, gecombineerd met den regel, dat driephasencoëxistenties in stabielen toestand slechts over hoeken kunnen voorkomen, die kleiner dan 180° zijn, werden de P,T-figuren om het quintupelpunt afgeleid.

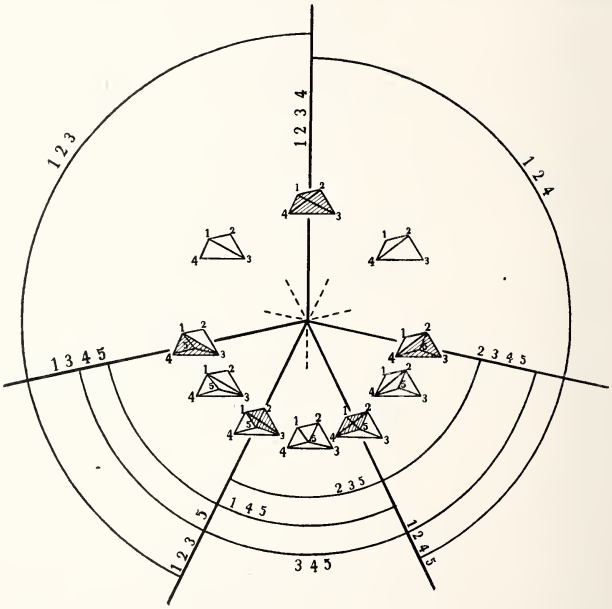


Fig. 9.

In de figuren 8, 9 en 10 zijn de driephasen-coexistenties aangegeven, die opeenvolgende gebieden gemeenschappelijk bezitten, en welke binnen een hoek gelegen moeten zijn, kleiner dan 180°. De coëxistenties tusschen direct opvolgende vierphasenlijnen zijn terwille der duidelijkheid weggelaten.

Indien men de ligging der vijfphasen in het concentratievlak kent, kan men gemakkelijk onderstaande P-T figuur construeeren. De vijf punten kunnen immers op drie verschillende wijzen liggen, ze kunnen vormen een driehoek met twee punten daarbinnen, een vierhoek met één inliggend punt, of een vijfhoek.

Deze drie gevallen correspondeeren resp. met de figuren 8, 9 en 10. Voor het eerste geval worden nu bijv. de figuren op de volgende wijze geconstrueerd. Men beschouwt een bepaalde verdeeling van den driehoek in driephasen-gebieden; deze ligging is dan in één hoek bij het quintupelpunt mogelijk. Loopt men nu om het quintupelpunt heen, dan is het mogelijk, dat naast drie der coëxisteerende phasen nog een vierde bestaat. Deze vierde phase kan binnen of buiten de betreffende driephasencoëxistentie liggen. Men krijgt dan

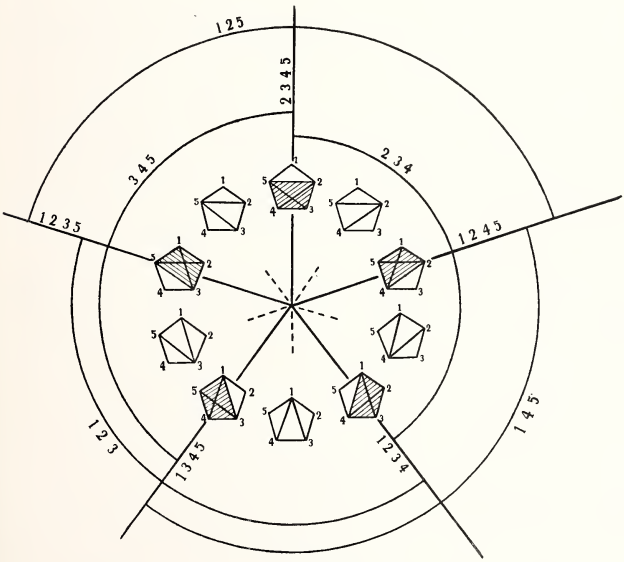


Fig. 10.

òf een vierhoek, waarvan de vierphasen gelijktijdig kunnen bestaan òf een driehoek met een punt daarbinnen, welke alle gelijktijdig stabiel zijn. Gaat men van een bepaalde verdeeling uit, dan blijkt de nieuwe verdeeling op twee verschillende wijzen te kunnen ontstaan.

Dit komt dus in de P-T figuren hierop neer, dat het gebied ingesloten wordt door twee vierphasenlijnen. De vraag reduceert zich dus tot deze: verdeel de concentratiefiguur in driehoeken en verander deze verdeeling geleidelijk, zoodat telkens één vierphasencoëxistentie den overgang vertoont. Als men vijf maal de verdeeling heeft gewijzigd, is men om het quintupelpunt heengeloopen en heeft men de oude verdeeling weer terug.

Op deze wijze zijn de drie figuren gemakkelijk te reconstrueeren. In de figuren is in elk gebied de bijbehoorende verdeeling aangeduid, en op de quadrupellijnen is gearceerd aangegeven, welke vierphasen coëxistentie den overgang tusschen opvolgende verdeelingen mogelijk maken. Feitelijk zou men in de concentratiefiguren nog gebieden van één enkele homogene phase, en de tweephasencoëxistentie moeten aangeven; voor het overzicht en de constructie kunnen deze echter gemist worden. Bij het overschrijden van een vierphasenlijn blijven meermalen enkele driephasencoëxistenties ongestoord bestaan. Zoo zal het o.a. duidelijk zijn, dat in Fig. 10 de coëxistentie 125 niet

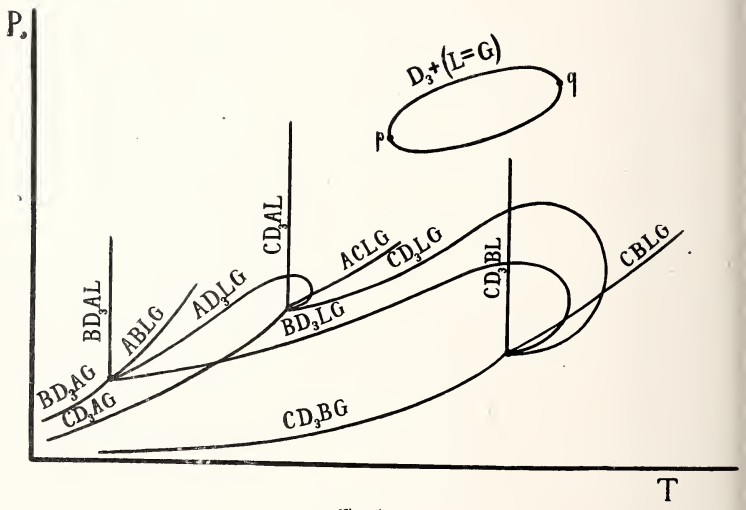


Fig. 1*a*.

door de vierphasenlijn 2345 gestoord wordt; ze komt zoowel links als rechts van genoemde vierphasenlijn voor.

Het weer geven van deze figuren 8, 9, 10, die door Dr. SCHEFFERS niet werden gepubliceerd, kwam mij gewenscht voor, daar zij, hoewel niets nieuws bevattende, door hun groote overzichtelijkheid bij de toepassing goede diensten kunnen bewijzen.

Thans kunnen wij de vierphasenlijnen voor de verschillende gevallen schematisch aangeven.

Fig. 1*a* komt overeen met het geval in Fig. 1 beschouwd. Bijzonderheden treden hier niet op; vermelding verdient alleen, dat

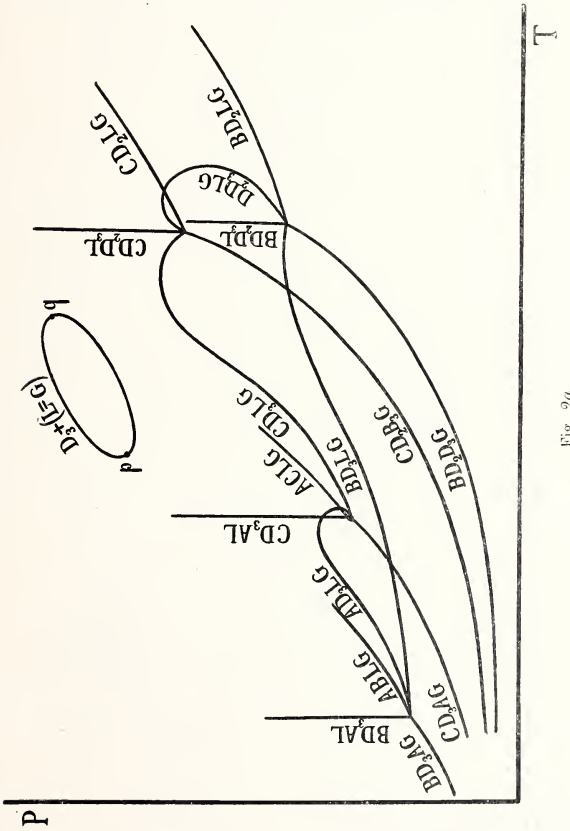


Fig. 2*a*.

de vierphasenlijnen van AD_3LG, CD_3LG en BD_3LG temperatuurmaxima bezitten.

De ternaire kritische eindpuntskromme voor de koëxistentie van de vaste ternaire verbinding met de kritische fluïde-phase is aangegeven door een gesloten lijn, waarop de kritische eindpunten p en q voorkomen. Bij deze lijn is het symbool $D_3 + (L = G)$ geschreven.

Fig. $2a$ is een weinig ingewikkelder, omdat hier uit de ternaire

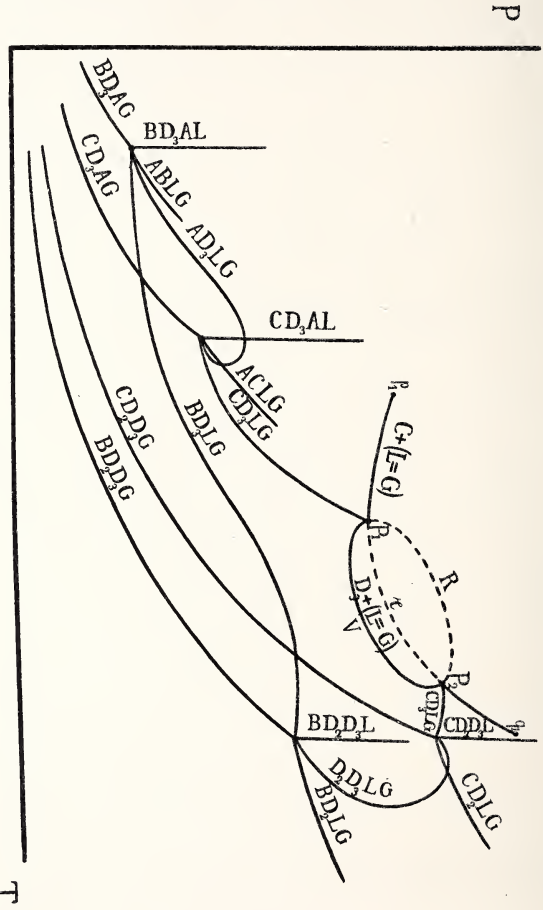


Fig. 4a.

verbinding D_3, bij hoogere temperatuur, de binaire verbinding D_2 wordt gevormd. Dit geeft aanleiding tot twee nieuwe quintupelpunten CD_2D_3LG en BD_2D_3LG. De temperatuurmaxima van de vierphasenlijnen CD_3LG en BD_3LG zijn nu verdwenen, en in de plaats daarvan bezit nu de vierphasenlijn D_2D_3LG een temperatuur-maximum.

Het belangrijkst is echter de P-T Fig. 4*a*, welke met Fig. 4 correspondeert.

In een binair stelsel treden de kritische eindpunten $S+(L=G)$ op, doordat, zooals bij het stelsel aether-anthrachinon de driephasenlijn $S+L+G$ de plooipuntskromme $L=G$ ontmoet. In een ternair stelsel treden nu de kritische eindpunten $S_1+S_2+(L=G)$, die ik *dubbelkritische eindpunten* genoemd heb, op, wanneer de vierphasenlijn S_1S_2LG de kritische eindpuntskrommen $S_1+(L=G)$ en $S_2+(L=G)$ ontmoet, welke ontmoeting natuurlijk gelijktijdig moet plaats grijpen. In Fig. 4*a* hebben de lijnen p_1rq_1 en $P_1RP_2VP_1$ betrekking op de kritische eindpuntskrommen $C+(L=G)$ en $D_3+(L=G)$.

Daar, waar de vierphasenlijn CD_3LG deze kritische eindpuntskrommen ontmoet, treden de dubbelkritische eindpunten $C+D_3+(L=G)$ op, waaruit dus volgt, dat deze ontmoeting moet plaats grijpen in de snijpunten der genoemde kritische eindpuntskrommen. De dubbelkritische eindpunten P_1 en P_2 zijn verbonden door de kritische eindpuntskromme P_1VP_2, de andere helft van deze kromme is metastabiel.

Zooals gezegd, is het zeer goed mogelijk, dat dit geval zich voordoet in het stelsel H_2O—SiO_2–K_2O, doch het is ook mogelijk, dat de kritische eindpuntskrommen p_1rq_1 en $P_1RP_2VP_1$ elkaar niet snijden, en in dit geval loopt de vierphasenlijn CD_3LG ongestoord van het eene quintupelpunt naar het andere.

Het onderzoek van Dr. Morey zal dit kunnen uitmaken.

Anorganisch Chemisch
Amsterdam, 28 Oct. 1915. *Laboratorium der Universiteit.*

Scheikunde. — De Heer van der Waals biedt namens de Heeren A. Smits en C. A. Lobry de Bruyn een mededeeling aan: „*De periodische passiviteit van ijzer*".

(Mede aangeboden door den Heer P. Zeeman).

1. *De periodische passiviteit bij anodische polarisatie.*

Zooals reeds vroeger werd medegedeeld[1]) kan de passieve toestand van ijzer worden opgeheven door het ijzer in kontakt te brengen met oplossingen, die Cl', Br' of J'-ionen bevatten, welke ionen

[1]) Chem. Weekblad **12**, 678 (1915).

dus als katalysatoren voor de omzetting van *passief* ijzer in *actief* ijzer zijn op te vatten.

Tijdens de voortzetting van het onderzoek omtrent de passiviteit van ijzer deed zich nu de vraag voor, of het niet mogelijk zou zijn periodische verschijnselen te voorschijn te roepen, door gedurende de anodische polarisatie aan den electrolyt Cl-ionen toe te voegen.

Bij de anodische polarisatie wordt immers, volgens onze nieuwe voorstellingen, het innerlijk evenwicht in het ijzeroppervlak verstoord, doordat praktisch uitsluitend ferro-ionen in oplossing gaan, en de innerlijke transformatie ferri $\rightarrow$ ferro in het ijzeroppervlak te langzaam verloopt, om met het in oplossing gaan van ferro-ionen gelijken tred te houden. Het ijzeroppervlak wordt dientengevolge rijker aan ferri-ionen, en de potentiaalsprong ijzer-electrolyt wordt minder sterk negatief of positief.

Stel, dat de electrolyt *ferrosulfaat* is, en dat wij, tijdens de anodische polarisatie van een ijzerelectrode met zéér klein oppervlak, *ferrochloride* toevoegen, dan wordt de katalytische invloed, door het chloor-ion uitgeoefend, zichtbaar door een afname van den positieven potentiaalsprong, en indien men doorgaat met het toevoegen van ferrochloride treedt op een gegeven moment een vrij snelle en sterke daling van den potentiaalsprong op, zoodat dan het ijzer uit den passieven toestand in den actieven toestand is overgegaan.

Zonder hier verder in bijzonderheden te willen treden, is het duidelijk, dat bij een, door de stroomdichtheid bepaalde oplossingssnelheid van het ijzer, een chloor-ionenconcentratie te vinden moet zijn, waarbij op een bepaald oogenblik de kans, dat het ijzer passief blijft, even groot is als die, dat het actief wordt of omgekeerd. Stel nu, dat op dit moment de stroomdichtheid iets wordt verminderd, dan zal men kunnen verwachten, dat de overgang passief-actief optreedt, en terwijl de ijzer-anode, in den passieven toestand, uiterst weinig in oplossing gaat, zal het ijzer, thans actief geworden, in sterke mate in den vorm van ferro-ionen in oplossing worden gezonden. Tengevolge hiervan zal het *kontakt* van de Cl'-ionen met het ijzeroppervlak *verminderen* en het ijzer zal daardoor weer in den passieven toestand worden overgevoerd.

In dezen passieven toestand lost het ijzer, zooals is gezegd, zéér weinig op, en de processen, die thans aan de anode plaats grijpen, bestaan ten eerste uit de ontlading der SO_4-ionen met de daarop volgende O_2-ontwikkeling, en ten tweede uit een concentratie-vergrooting der Cl'-ionen. Door dit laatste proces zal dan weer actieveering intreden enz. Dit vermoeden werd volkomen bevestigd, en zooals de hier

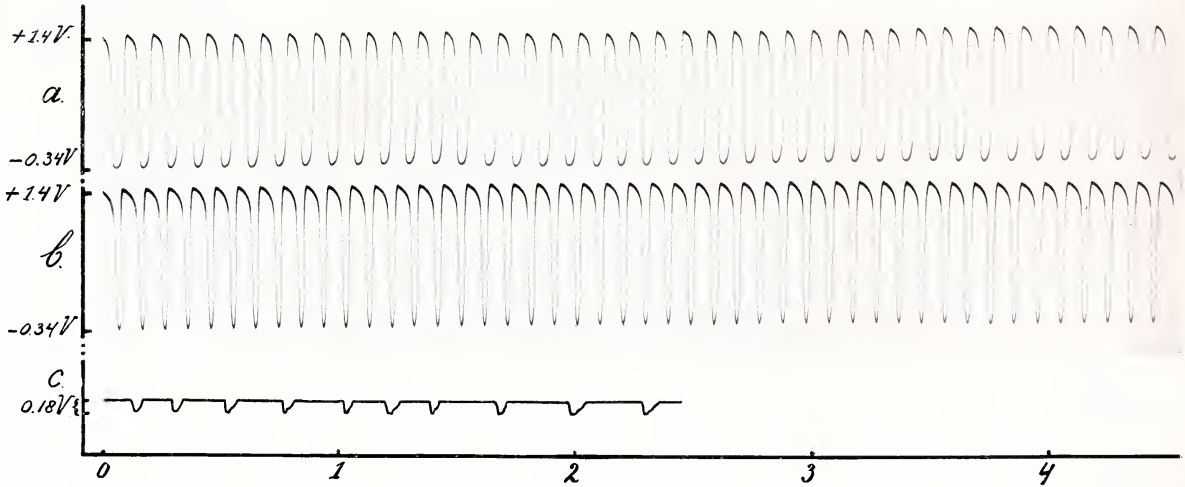


Fig. 1. Periodieke veranderingen in den potentiaalsprong metaal-oplossing bij anodische polarisatie van ijzer in een oplossing van 0.473 grammol. $FeSO_4$ + 0.023 grammol. $FeCl_2$ in 1 Liter H_2O. De potentiaal is aangegeven in Volt. t. o. v. de 1 norm. kalomelelectrode ($E_h = +0.286$ V).

a. Stroomdichtheid 0.155 $^{Amp}/_{c.M.^2}$ (passief) — 0.195 $^{Amp}/_{c.M.^2}$ (actief). Duur van een periode = 6.54 sec. — Ongeveer evenlang passief als actief. — Verschil der uiterste waarden = 1.74 Volt.

b. Stroomdichtheid 0.180 $^{Amp.}/_{c.M.^2}$ (passief) — 0.225 $^{Amp.}/_{c.M^2}$ (actief). Duur van een periode = 5.8 sec. — Langer passief dan actief. Verschil der uiterste waarden = 1.74 Volt.

c. Periodieke veranderingen door ADLER waargenomen. Verschil der uiterste waarden 0.18 Volt.

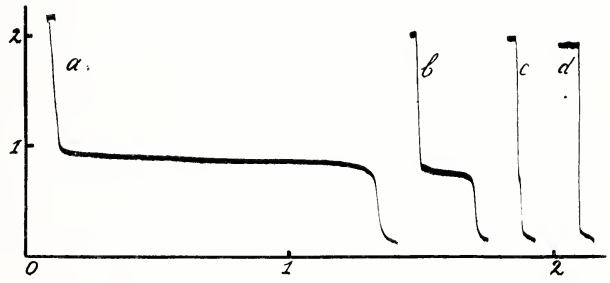


Fig. 2.

Activeeringskrommen van ijzer na anodische polarisatie in $FeSO_4$ (0.473 gr. mol. p. L.)

a. " " " " " zonder $FeCl_2$
b. " " " " " + 0.00024 gr. mol. "
c. " " " " " + 0.00036 " " "
d. " " " " " + 0.00048 " " "

De potentiaal is op de *y*-as aangegeven in Volt. t. o. v. de potentiaal van actief ijzer in dezelfde oplossing. Op de *x*-as is de tijd aangegeven in minuten.

volgende fotografische opnamen (Fig. 1) laten zien, heeft men het verschijnsel volkomen in de hand [1]).

Bij een bepaalde *Cl*-ionen-concentratie is de stroomdichtheid zoo te kiezen, dat de tijd, gedurende welken de meest passieve toestand heerscht, ongeveer even lang is, als die gedurende welken de meest actieve toestand blijft bestaan. Zie Fig. 1*a*.

Wordt de stroomdichtheid iets grooter gemaakt, dan blijft de passieve toestand langer bestaan dan de actieve, hetgeen zeer duidelijk blijkt uit Fig. 1*b*. In de maxima is het ijzer passief en in de minima actief. De schommelingen in den potentiaal, die wij hier hebben waargenomen, zijn zéér groot; de maxima en minima liggen 1,74 Volt uit elkaar, terwijl de duur der periodes 6.54 en 5.8 secunden bedraagt. Het spreekt van zelf, dat het hier beschreven periodieke verschijnsel alleen dan mooi voor den dag komt, wanneer het ijzeroppervlak klein is. Hoe grooter het ijzeroppervlak is des te kleiner is de kans, dat het ijzer over zijn geheele oppervlak op hetzelfde moment passief of actief is, vandaar dan ook, dat dit verschijnsel minder regelmatig is, naarmate het oppervlak grooter wordt genomen, om ten slotte bij een groot oppervlak geheel te verdwijnen.

Wij willen er hier op wijzen, dat reeds door verschillende onderzoekers periodische verschijnselen bij het electrolytisch oplossen van passiveerbare electroden zijn waargenomen, doch geen van deze onderzoekers gelukte het een periodiek verschijnsel te voorschijn te roepen met zulke groote regelmatige schommelingen als hier.

Adler [2]) die zich op dit gebied wel het meest verdienstelijk gemaakt heeft, kreeg o.a. bij ijzer periodieke schommelingen in den potentiaalsprong, anode-electrolyt, door aan den achterkant van den ijzerwand, waarvan een deel als anode fungeerde, waterstof te ontwikkelen. De verklaring is deze: De waterstof diffundeert door het ijzer, en aan den anode-kant aankomende, kan zij dan haar katalytische werking uitoefenen. Hoewel de voorstelling van Adler een andere was dan de onze kan men zeggen, dat ook hier het periodieke verschijnsel werd verkregen bij gebruikmaking van een katalysator, doch hier wordt de katalysator *door* het metaal aangevoerd, en is het verschijnsel dus op andere wijze teweeg gebracht dan bij ons.

Verder bleef het ijzer in de proeven van Adler lang passief en zeer kort actief, en bedroeg het potentiaalverschil slechts 180 milli-Volt, terwijl het verschijnsel ook minder regelmatig was dan bij ons.

[1]) Het ijzeren staafje hing niet aan een platinadraad, maar was met schellak in het korte been van een U-vormig buisje gekit. Nadat het ons gebleken was, dat electrolytisch ijzer zich volkomen gedraagt als ijzer met een klein koolstofgehalte, is in het vervolg dit laatste gebruikt.

[2]) Z. f. phys. Chem. **80**, 385 (1912).

De door hem gevonden kromme is in Fig. 1*c* op schaal weer gegeven. De door ons gevonden schommelingen zijn, zooals de teekening laat zien, ongeveer 10 maal zoo groot.

2. *De invloed der Cl′-ionenconcentratie op de gedaante der activeeringskromme.*

Een andere vraag, die eveneens zéér tot onderzoek prikkelde, was deze:

Wanneer ijzer door anodische polarisatie b.v. in een oplossing van ferrosulfaat passief is gemaakt, en men verbreekt daarna den stroom, dan daalt de potentiaalsprong aanvankelijk snel om daarna korten tijd slechts zéér weinig te veranderen, en ten slotte weer snel te dalen.

Van deze discontinuïteit is door SMITS en ATEN [1]) een verklaring gegeven, welke hierop neerkomt, dat bij den overgang *passief* → *actief* een toestand moet worden doorloopen, waarbij twee metaalphasen naast elkaar voorkomen, hetgeen, indien steeds electromotorisch evenwicht bestond, tot het tijdelijke optreden van een *konstanten* potentiaalsprong aanleiding zou moeten geven.

Wanneer nu aan de oplossing van ferrosulfaat, chloorionen worden toegevoegd in den vorm van ferrochloride, dan kan men verwachten, dat, daar de Cl′-ionen de innerlijke transformatie in het ijzeroppervlak versnellen, deze discontinuïteit minder duidelijk zal worden om bij een zekere Cl′-ionenconcentratie *ongenschijnlijk* geheel te verdwijnen.

Zooals de krommen in Fig. 2 laat zien is ook deze verwachting volkomen bewaarheid gevonden.

Het is duidelijk dat de discontinuiteit, die op de laatste foto, *d* Fig. 2, geheel verdwenen schijnt te zijn, weer duidelijk voor den dag zou komen, wanneer de omwentelingssnelheid van de registreertrommel werd vergroot. Later komen wij hierop terug [2]).

Dat deze hier vermelde merkwaardige resultaten, die de nieuwe opvattingen over de passiviteit sterk steunen, op een zoodanige wijze weergegeven konden worden, dat elke bijzonderheid, die de verschillende figuren bevatten essentieel voor het verschijnsel is en niet een gevolg van de traagheid van den galvanometer, hebben wij daaraan te danken, dat het onderzoek kon uitgevoerd worden

[1]) Verslag Kon. Akad. v. Wet. **23**, 667 (1914).
Chem. Weekblad **12**, 678 (1915).

[2]) De kromme *d* vertoont op de oorspronkelijke foto op de plaats van het haltepunt een even zichtbare verdikking. In een volgende mededeeling zal meer in het bijzonder gehandeld worden over den invloed van de grootte van het ijzeroppervlak op de periodiciteit, en verder over de periodische passiviteit bij anodische polarisatie van ijzer, waarvan het onbeschermde oppervlak slechts gedeeltelijk in een ferrosulfaat-oplossing is gedompeld.

met den uitnemenden galvanometer van Dr. Moll, die door zijn snelle en daarbij volkomen aperiodische aanwijzing zich bij uitstek voor deze proeven leende.

De opnamen zijn geschied met de fotografische registreerinrichting van Dr. Moll, die hij ons met groote welwillendheid ter beschikking stelde, en waarvoor wij hem gaarne, ook hier ter plaatse, nog eens onzen oprechten dank betuigen.

Anorg. Chem. Laboratorium der Universiteit.

Amsterdam, 28 Oct. 1915.

Natuurkunde. — De Heer Lorentz biedt eene mededeeling aan van den Heer J. Droste: „*Het veld van twee bolvormige rustende centra in* Einstein's *theorie der zwaartekracht.*"

(Mede aangeboden door den Heer Kamerlingh Onnes).

In eene vorige mededeeling [1]) heb ik het veld van een enkel bolvormig centrum berekend en de beweging van een stoffelijk punt in dat veld onderzocht. Hier volgt de berekening van het veld van twee rustende bolvormige centra volgens eene methode, die overeenkomt met die, welke Lorentz gevolgd heeft om het veld van een enkel centrum te berekenen, dat bestaat uit eene onsamendrukbare vloeistof. Zij verschilt van de door mij vroeger gevolgde methode hierin, dat zij geen gebruik maakt van de voorhanden symmetrieën van het veld om het aantal te berekenen functies te verkleinen. Dit zou hier weinig voordeel opleveren, daar die functies toch uit *partiëele* differentiaalvergelijkingen zouden moeten worden berekend.

Ik heb bij de berekening ondersteld, dat de lichamen geen vorm- of volumeverandering kunnen ondergaan en ik heb de benadering slechts zoover gedreven, dat het berekende veld kan dienen, om de beweging van een stoffelijk punt te bepalen met een nauwkeurigheid, die als *eerste* correctie kan gelden van die, welke men verkrijgt, indien men aan de berekening de gravitatiewet van Newton en de klassieke mechanica ten grondslag legt.

§ 1. Noemen wij de waarden der grootheden $g_{\sigma\nu}$, $\gamma_{\sigma\nu}$ en $-g$, zooals die zouden zijn bij afwezigheid van beide centra, $g^{(0)}_{\sigma\nu}$, $\gamma^{(0)}_{\sigma\nu}$ en c. Is alleen het eerste centrum aanwezig, dan zullen wij die grootheden aanwijzen door $g^{(0)}_{\sigma\nu}+g^{(1)}_{\sigma\nu}$, $\gamma^{(0)}_{\sigma\nu}+\gamma^{(1)}_{\sigma\nu}$ en $c+c^{(1)}$; is alleen het tweede centrum aanwezig, dan duiden wij ze op overeenkomstige wijze door $g^{(0)}_{\sigma\nu}+g^{(2)}_{\sigma\nu}$, $\gamma^{(0)}_{\sigma\nu}+\gamma^{(2)}_{\sigma\nu}$ en $c+c^{(2)}$ aan, en zijn beide centra aanwezig, dan stellen wij

[1]) Deel XXIII, blz. 968.

$$g_{\sigma\nu}=g^{(0)}_{\sigma\nu}+g^{(1)}_{\sigma\nu}+g^{(2)}_{\sigma\nu}+\bar{g}_{\sigma\nu},\ \gamma_{\sigma\nu}=\gamma^{(0)}_{\sigma\nu}+\gamma^{(1)}_{\sigma\nu}+\gamma^{(2)}_{\sigma\nu}+\bar{\gamma}_{\sigma\nu},\ \sqrt{-g}=c+c^{(1)}+c^{(2)}+\bar{c}\quad(1)$$

De grootheden $g^{(0)}_{\sigma\nu}$, $\gamma^{(0)}_{\sigma\nu}$ en c zijn constanten. $g^{(1)}_{\sigma\nu}$, $\gamma^{(1)}_{\sigma\nu}$, $c^{(1)}$, $g^{(2)}_{\sigma\nu}$, $\gamma^{(2)}_{\sigma\nu}$ en $c^{(2)}$ kennen wij reeds; zij bevatten geen termen van de orde nul. (Wij noemen een term als k/r of v^2/c^2 van de orde één). De grootheden $g_{\sigma\nu}$, $\gamma_{\sigma\nu}$ en c eindelijk bevatten geen termen van lager orde dan de tweede; zij zijn het, die berekend moeten worden.

Wij hebben nu de uitdrukkingen (1) te substitueeren in de vergelijkingen

$$\sum_{\alpha\beta\mu}\frac{\partial}{\partial x_\alpha}\left(\sqrt{-g}\,\gamma_{\alpha\beta}\,g_{\sigma\mu}\frac{\partial\gamma_{\mu\nu}}{\partial x_\beta}\right)=\varkappa\,(\mathfrak{T}_{\sigma\nu}+\mathfrak{t}_{\sigma\nu})\quad.\quad.\quad.\quad.\quad(2)$$

Vooreerst wordt, indien wij termen van hooger dan de tweede orde weglaten,

$$\sqrt{-g}\,\gamma_{\alpha\beta}\,g_{\sigma\mu}\frac{\partial\gamma_{\mu\nu}}{\partial x_\beta}=$$

$$(c+c^{(1)}+c^{(2)})(\gamma_{\alpha\beta}{}^{(0)}+\gamma_{\alpha\beta}{}^{(1)}+\gamma_{\alpha\beta}{}^{(2)})(g_{\sigma\mu}{}^{(0)}+g_{\sigma\mu}{}^{(1)}+g_{\sigma\mu}{}^{(2)})\left(\frac{\partial\gamma_{\mu\nu}{}^{(1)}}{\partial x_\beta}+\frac{\partial\gamma_{\mu\nu}{}^{(2)}}{\partial x_\beta}+\frac{\partial\bar{\gamma}_{\mu\nu}}{\partial x_\beta}\right)$$

$$=c\gamma_{\alpha\beta}{}^{(0)}g_{\sigma\mu}{}^{(0)}\frac{\partial\bar{\gamma}_{\mu\nu}}{\partial x_\beta}+(c+c^{(1)})(\gamma_{\alpha\beta}{}^{(0)}+\gamma_{\alpha\beta}{}^{(1)})(g_{\sigma\mu}{}^{(0)}+g_{\sigma\mu}{}^{(1)})\frac{\partial\gamma_{\mu\nu}{}^{(1)}}{\partial x_\beta}$$

$$+(c+c^{(2)})(\gamma_{\alpha\beta}{}^{(0)}+\gamma_{\alpha\beta}{}^{(2)})(g_{\sigma\mu}{}^{(0)}+g_{\sigma\mu}{}^{(2)})\frac{\partial\gamma_{\mu\nu}{}^{(2)}}{\partial x_\beta}$$

$$+(c\gamma_{\alpha\beta}{}^{(0)}g_{\sigma\mu}{}^{(2)}+cg_{\sigma\mu}{}^{(0)}\gamma_{\alpha\beta}{}^{(2)}+\gamma_{\alpha\beta}{}^{(0)}g_{\sigma\mu}{}^{(0)}c^{(2)})\frac{\partial\gamma_{\mu\nu}{}^{(1)}}{\partial x_\beta}+$$

$$+(c\gamma_{\alpha\beta}{}^{(0)}g_{\sigma\mu}{}^{(1)}+cg_{\sigma\mu}{}^{(0)}\gamma_{\alpha\beta}{}^{(1)}+\gamma_{\alpha\beta}{}^{(0)}g_{\sigma\mu}{}^{(0)}c^{(1)})\frac{\partial\gamma_{\mu\nu}{}^{(2)}}{\partial x_\beta}.$$

Noemen wij deze termen achtereenvolgens A, B, C, D en E. Indien wij de vergelijkingen (1) in de vergelijking

$$-\varkappa\,\mathfrak{t}_{\sigma\nu}=\tfrac{1}{2}\sqrt{-g}\sum_{\beta\tau\rho}\gamma_{\beta\nu}\frac{\partial g_{\tau\rho}}{\partial x_\sigma}\frac{\partial\gamma_{\tau\rho}}{\partial x_\beta}-\tfrac{1}{4}\delta_{\sigma\nu}\sqrt{-g}\sum_{\alpha\beta\tau\rho}\gamma_{\alpha\beta}\frac{\partial g_{\tau\rho}}{\partial x_\alpha}\frac{\partial\gamma_{\tau\rho}}{\partial x_\beta}$$

($\delta_{\sigma\nu}=1$, indien $\sigma=\nu$; $\delta_{\sigma\nu}=0$, indien $\sigma\neq\nu$) substitueeren, verkrijgen wij

$$-\varkappa\,\mathfrak{t}_{\sigma\nu}=\tfrac{1}{2}c\sum_{\beta\tau\rho}\gamma_{\beta\nu}{}^{(0)}\left(\frac{\partial g_{\tau\rho}{}^{(1)}}{\partial x_\sigma}+\frac{\partial g_{\tau\rho}{}^{(2)}}{\partial x_\sigma}\right)\left(\frac{\partial\gamma_{\tau\rho}{}^{(1)}}{\partial x_\beta}+\frac{\partial\gamma_{\tau\rho}{}^{(2)}}{\partial x_\beta}\right)$$

$$-\tfrac{1}{4}\delta_{\sigma\nu}c\sum_{\alpha\beta\tau\rho}\gamma_{\alpha\beta}{}^{(0)}\left(\frac{\partial g_{\tau\rho}{}^{(1)}}{\partial x_\alpha}+\frac{\partial\gamma_{\tau\rho}{}^{(2)}}{\partial x_\alpha}\right)\left(\frac{\partial\gamma_{\tau\rho}{}^{(1)}}{\partial x_\beta}+\frac{\partial\gamma_{\tau\rho}{}^{(2)}}{\partial x_\beta}\right)=$$

$$=-\varkappa\,\mathfrak{t}_{\sigma\nu}{}^{(1)}-\varkappa\,\mathfrak{t}_{\sigma\nu}{}^{(2)}-\tfrac{1}{2}c\sum_{\tau\rho}\left(\frac{\partial g_{\tau\rho}{}^{(1)}}{\partial x_\sigma}\frac{\partial\gamma_{\tau\rho}{}^{(2)}}{\partial x_\nu}+\frac{\partial g_{\tau\rho}{}^{(2)}}{\partial x_\sigma}\frac{\partial\gamma_{\tau\sigma}{}^{(1)}}{\partial x}\right)$$

$$+\tfrac{1}{4}\delta_{\sigma\nu}c\sum_{\alpha\tau\rho}\left(\frac{\partial g_{\tau\rho}{}^{(1)}}{\partial x_\alpha}\frac{\partial\gamma_{\beta\tau}{}^{(2)}}{\partial x_\alpha}+\frac{\partial g_{\tau\rho}{}^{(2)}}{\partial x_\alpha}\frac{\partial\gamma_{\tau\rho}{}^{(1)}}{\partial x_\alpha}\right),$$

waarin $\mathfrak{k}_{\sigma\nu}^{(1)}$ en $\mathfrak{k}_{\sigma\nu}^{(2)}$ de waarden van $\mathfrak{k}_{\sigma\nu}$ voorstellen ingeval alleen het eerste of alleen het tweede centrum aanwezig is. Wij stellen

$$-\varkappa\mathfrak{k}_{\sigma\nu} = -\varkappa\mathfrak{k}_{\sigma\nu}^{(1)} - \varkappa\mathfrak{k}_{\sigma\nu}^{(2)} + p + q.$$

Bij de berekening van p en q is er rekening mee gehouden, dat $\gamma_{\beta\nu}^{(0)}$ en $\gamma_{\alpha\beta}^{(0)}$ nul zijn, tenzij $\beta = \nu$ resp. $\beta = \alpha$ is. Daar bovendien termen, waarin naar x_4 gedifferentiëerd moet worden, nul zijn, omdat het veld stationair is, konden wij $\gamma_{\nu\nu}^{(0)}$ en $\gamma_{\alpha\alpha}^{(0)}$ overal door -1 vervangen.

Stellen wij nu

$$\mathfrak{k}_{\sigma\nu} = \mathfrak{k}_{\sigma\nu}^{(1)} + \mathfrak{k}_{\sigma\nu}^{(2)} + \bar{\mathfrak{k}}_{\sigma\nu},$$

dan wordt (2)

$$\sum_{\alpha\beta\mu} \frac{\partial}{\partial x_\alpha}(A+B+C+D+E) = \varkappa(\mathfrak{k}_{\sigma\nu}^{(1)} + \mathfrak{t}_{\sigma\nu}^{(1)}) + \varkappa(\mathfrak{k}_{\sigma\nu}^{(2)} + \mathfrak{t}_{\sigma\nu}^{(2)}) - p - q + \varkappa\bar{\mathfrak{k}}_{\sigma\nu}.$$

Daar het veld van elk der centra afzonderlijk ook aan (2) voldoet is

$$\sum_{\alpha\beta\mu} \frac{\partial B}{\partial x_\alpha} = \varkappa\left(\mathfrak{k}_{\sigma\nu}^{(1)} + \mathfrak{t}_{\sigma\nu}^{(1)}\right) \text{ en } \sum_{\alpha\beta\mu} \frac{\partial C}{\partial x_\alpha} = \varkappa\left(\mathfrak{k}_{\sigma\nu}^{(2)} + \mathfrak{t}_{\sigma\nu}^{(2)}\right)$$

en wij verkrijgen

$$\sum_{\alpha\beta\mu} \frac{\partial}{\partial x_\alpha}(A+D+E) = -p - q + \varkappa\bar{\mathfrak{k}}_{\sigma\nu},$$

of, A verder herleidend,

$$c g_{\sigma\sigma}^{(0)} \Delta\bar{\gamma}_{\sigma\nu} = \sum_{\alpha\beta\mu} \frac{\partial D}{\partial x_\alpha} + \sum_{\alpha\beta\mu} \frac{\partial E}{\partial x_\alpha} + p + q - \varkappa\bar{\mathfrak{k}}_{\sigma\nu} \quad . \quad . \quad . \quad (3)$$

Wij hebben nu te bedenken, dat bij verwaarloozing van termen der tweede en hoogere orde, $g_{ab}^{(1)} = \gamma_{ab}^{(1)} = g_{ab}^{(2)} = \gamma_{ab}^{(2)} = 0$ is, tenzij $a = b = 4$ is. Daardoor wordt, nauwkeurig tot en met termen van de tweede orde,

$$\sum_{\alpha\beta\mu} \frac{\partial D}{\partial x_\alpha} = \sum_{\alpha\beta\mu} \frac{\partial E}{\partial x_\alpha} = 0,$$

tenzij $\sigma = \nu = 4$ is. In dat geval wordt

$$\sum_{\alpha\beta\mu} \frac{\partial D}{\partial x_\alpha} = c g_{44}^{(2)} \Delta\gamma_{44}^{(1)} - c\sum_\alpha \frac{\partial g_{44}^{(2)}}{\partial x_\alpha} \frac{\partial \gamma_{44}^{(1)}}{\partial x_\alpha} - c^2 c^{(2)} \Delta\gamma_{44}^{(1)} - c^2 \sum_\alpha \frac{\partial c'^{(2)}}{\partial x_\alpha} \frac{\partial \gamma_{\alpha\nu}^{(1)}}{\partial x_\beta}$$

en

$$\sum_{\alpha\beta\mu} \frac{\partial E}{\partial x_\alpha} = -c g_{44}^{(1)} \Delta\gamma_{44}^{(2)} - c\sum_\alpha \frac{\partial g_{44}^{(1)}}{\partial x_\alpha} \frac{\partial \gamma_{44}^{(2)}}{\partial x_\alpha} - c^2 c^{(1)} \Delta\gamma_{44}^{(2)} - c^2 \sum_\alpha \frac{\partial c^{(1)}}{\partial x_\alpha} \frac{\partial \gamma_{\alpha\nu}^{(2)}}{\partial x_\beta}$$

Voor p en q vinden wij om dezelfde redenen

$$p = -\tfrac{1}{2}c\left(\frac{\partial g_{44}^{(1)}}{\partial x_\tau}\frac{\partial \gamma_{44}^{(2)}}{\partial x_\nu} + \frac{\partial g_{44}^{(2)}}{\partial x_\tau}\frac{\partial \gamma_{44}^{(1)}}{\partial x_\nu}\right)$$

en

$$q = \tfrac{1}{4}\,\delta_{\tau\nu}\,c\sum_\alpha\left(\frac{\partial g_{44}^{(1)}}{\partial x_\alpha}\frac{\partial \gamma_{44}^{(2)}}{\partial x_\alpha} + \frac{\partial g_{44}^{(2)}}{\partial x_\alpha}\frac{\partial \gamma_{44}^{(1)}}{\partial x_\alpha}\right).$$

Stellen wij nu

$$g_{44}^{(1)} = -c^2\lambda \text{ en } g_{44}^{(2)} = -c^2\mu,$$

dan wordt, als wij in $g_{44}^{(1)}, g_{44}^{(2)}, \gamma_{44}^{(1)}, \gamma_{44}^{(2)}, c^{(1)}$ en $c^{(2)}$ grootheden van hooger dan de eerste orde weglaten,

$$\gamma_{44}^{(1)} = \frac{\lambda}{c^2},\ \gamma_{44}^{(2)} = \frac{\mu}{c^2},\ c^{(1)} = -\tfrac{1}{2}c\lambda,\ c^{(2)} = -\tfrac{1}{2}c\mu$$

en dus

$$p = \tfrac{1}{2}c\left(\frac{\partial\lambda}{\partial x_\tau}\frac{\partial\mu}{\partial x_\nu} + \frac{\partial\mu}{\partial x_\tau}\frac{\partial\lambda}{\partial x_\nu}\right),\ q = -\tfrac{1}{2}\,\delta_{\tau\nu}\,c\sum_\alpha\frac{\partial\lambda}{\partial x_\alpha}\frac{\partial\mu}{\partial x_\alpha}$$

en, indien $\sigma = \nu = 4$ is,

$$\sum_{\alpha\beta\mu}\frac{\partial D}{\partial x_\alpha} = \tfrac{3}{2}\mu\Delta\lambda + \tfrac{3}{2}c\sum_\alpha\frac{\partial\lambda}{\partial x_\alpha}\frac{\partial\mu}{\partial x_\alpha},\quad \sum_{\alpha\beta\mu}\frac{\partial E}{\partial x_\alpha} = \tfrac{3}{2}c\,\lambda\Delta\mu + \tfrac{3}{2}c\sum_\alpha\frac{\partial\lambda}{\partial x_\alpha}\frac{\partial\mu}{\partial x_\alpha}.$$

Door dit alles gaat (3) over in

$$g_{\sigma\sigma}^{(0)}\Delta\overline{\gamma}_{\sigma\nu} = \tfrac{3}{2}\,\delta_{\sigma 4}\delta_{\nu 4}\left(\mu\Delta\lambda + \lambda\Delta\mu + 2\sum_\alpha\frac{\partial\lambda}{\partial x_\alpha}\frac{\partial\mu}{\partial x_\alpha}\right) +$$
$$+ \tfrac{1}{2}\left(\frac{\partial\lambda}{\partial x_\sigma}\frac{\partial\mu}{\partial x_\nu} + \frac{\partial\mu}{\partial x_\sigma}\frac{\partial\lambda}{dx_\nu}\right) - \tfrac{1}{2}\,\delta_{\sigma\nu}\sum_\alpha\frac{\partial\lambda}{\partial x_\alpha}\frac{\partial\mu}{\partial x_\alpha} - \varkappa\,\overline{\mathfrak{T}}_{\sigma\nu}.$$

Vervangen wij nu overal $2\sum_\alpha\frac{\partial\lambda}{\partial x_\alpha}\frac{\partial\mu}{\partial x_\alpha}$ door $\Delta(\lambda\mu) - \mu\Delta\lambda - \lambda\Delta\mu$, dan wordt

$$\Delta\left(g_{\sigma\sigma}^{(0)}\overline{\gamma}_{\sigma\nu} - \tfrac{3}{2}\,\delta_{\sigma 4}\delta_{\nu 4}\lambda\mu + \tfrac{1}{4}\,\delta_{\sigma\nu}\lambda\mu\right) =$$
$$= \tfrac{1}{4}\,\delta_{\sigma\nu}(\mu\Delta\lambda + \lambda\Delta\mu) + \tfrac{1}{2}\left(\frac{\partial\lambda}{\partial x_\sigma}\frac{\partial\mu}{\partial x_\nu} + \frac{\partial u}{\partial x_\sigma}\frac{\partial\lambda}{\partial x_\nu}\right) - \varkappa\,\overline{\mathfrak{T}}_{\sigma\nu} \quad . \quad . \quad (4)$$

§ 2. Wij hebben nu in (4) voor λ en μ waarden te substitueeren, die nauwkeurig zijn tot en met de termen van de eerste orde. Wij vinden ze uit (2) door in die vergelijkingen alle termen van hooger dan de tweede orde te verwaarloozen, waardoor wij vinden

$$-cg_{\sigma\sigma}^{(0)}\Delta\gamma_{\sigma\nu}^{(1)} = \varkappa\,\overline{\mathfrak{T}}_{\sigma\nu}^{(1)} \text{ en } -cg_{\sigma\sigma}^{(0)}\Delta\overline{\gamma}_{\sigma\nu}^{(2)} = \varkappa\,\overline{\mathfrak{T}}_{\sigma\nu}^{(2)}.$$

Voor $\sigma = \nu = 4$ wordt dus

$$\Delta\lambda = -\frac{\varkappa\varrho_1}{c} \text{ of } 0 \text{ en } \Delta\mu = -\frac{\varkappa\varrho_2}{c} \text{ of } 0 \quad . \quad . \quad . \quad (5)$$

Hierin stellen ϱ_1 en ϱ_2 positieve constanten voor; het tweede lid

der eerste vergelijking is alleen van nul verschillend binnen een bol met straal R_1 en het tweede lid der tweede vergelijking verschilt alleen van nul binnen een bol met straal R_2. Uit (5) vinden wij:

$$\lambda = \frac{\varkappa \varrho_1}{3c} \frac{R_1^3}{r_1} \text{ en } \mu = \frac{\varkappa \varrho_2}{3c} \cdot \frac{R_2^3}{r_2} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (6)$$

Elk dezer vergelijkingen geldt slechts in een punt buiten den bol, welks straal er in voorkomt; binnen den bol geldt

$$\lambda = \frac{\varkappa \varrho_1}{6c} (3R_1^2 - r_1^2) \text{ en } \mu = \frac{\varkappa \varrho_2}{6c} (3R_2^2 - r_2^2) \quad . \quad . \quad . \quad (6a)$$

Wij substitueeren dit alles nu in het tweede lid van (4). Binnen den eersten bol wordt dat tweede lid

$$- P_{\sigma\nu} = - 3\delta_{\sigma\nu} \frac{\omega_1 \omega_2}{R_1^3 r_2} + 2 \frac{\omega_1 \omega_2}{R_1^3} \cdot \frac{r_1}{r_2^2} \left(\frac{\partial r_1}{\partial x_\sigma} \frac{\partial r_2}{\partial x_\nu} + \frac{\partial r_2}{\partial x_\sigma} \frac{\partial r_1}{\partial x_\nu} \right) - \varkappa \bar{\Sigma}_{\sigma\nu},$$

waarin

$$\omega_1 = \frac{\delta \varrho_1 R_1^3}{6c} \text{ en } \omega_2 = \frac{\varkappa \varrho_2 R_2^3}{6c}$$

gesteld is. Binnen den tweeden bol vindt men eene overeenkomstige waarde $- R_{\sigma\nu}$. Buiten beide bollen wordt het tweede lid van (4)

$$- Q_{\sigma\nu} = 2\omega_1 \omega_2 \left(\frac{\partial \frac{1}{r_1}}{\partial x_\sigma} \frac{\partial \frac{1}{r_2}}{\partial x_\nu} + \frac{\partial \frac{1}{r_2}}{\partial x_\sigma} \frac{\partial \frac{1}{r_1}}{\partial x_\nu} \right).$$

Buiten beide bollen wordt dus, in verband met (6),

$$g_{\sigma\sigma}^{(0)} \bar{\gamma}_{\sigma\sigma} = (6\delta_{\sigma 4} \delta_{\nu 4} - \delta_{\sigma\nu}) \frac{\omega_1 \omega_2}{r_1 r_2} + \int_{(1)} \frac{P_{\sigma\nu} dS_1}{4\pi r} + \int_{(2)} \frac{R_{\sigma\nu} dS_2}{4\pi r} + \int \frac{Q_{\sigma\nu} dS}{4\pi r}; \ldots (7)$$

de eerste integraal moet worden uitgevoerd over het volume van den eersten bol, de tweede over dat van den tweeden en de derde over de ruimte buiten beide bollen. $P_{\sigma\nu}$ moet berekend worden in het punt, waarbij dS_1 ligt; evenzoo $Q_{\sigma\nu}$ bij dS en $R_{\sigma\nu}$ bij dS_2. r stelt in alle drie de integralen den afstand voor van het punt, waarin $\bar{\gamma}_{\sigma\nu}$ berekend moet worden, tot het punt, waarbij het volume-element ligt.

§ 3. Uit (7) kunnen wij voor alle waarden van σ en ν de functie $\bar{\gamma}_{\sigma\nu}$ berekenen. Voor de beweging van een stoffelijk punt in het veld der beide centra is echter alleen $\bar{\gamma}_{44}$ van beteekenis, indien wij ons bepalen tot termen van de tweede orde. Daarom zullen wij alleen $\bar{\gamma}_{44}$ verder uitrekenen; wij voeren tevens thans de onderstelling in, dat $\bar{\Sigma}_{44} = 0$ is, hetgeen, tezamen met de onderstelling, dat beide

centra onder elkaars invloed bolvormig blijven (waarvan reeds gebruik gemaakt is), neerkomt op de uitsluiting van iedere vorm- en volumeverandering van beide centra. Wij vinden dan

$$c^2\bar{\gamma}_{44} = \frac{5\omega_1\omega_2}{r_1 r_2} + \frac{3\omega_1\omega_2}{4\pi R_1^3}\int_{(1)}\frac{dS_1}{rl_2} + \frac{3\omega_1\omega_2}{4\pi R_2^3}\int_{(2)}\frac{dS_2}{rl_1}, \quad . \quad . \quad . \quad (7a)$$

waarin l_2 den afstand voorstelt van dS_1 tot het middelpunt van den tweeden bol en l_1 dien van dS_2 tot dat van den eersten. Is de onderlinge afstand l der beide middelpunten groot t.o.z. van R_1 en R_2 of zijn de afstanden r_1 en r_2 dier middelpunten tot het punt, waarin wij γ_{44} wenschen te leeren kennen, groot in vergelijking met R_1 en R_2, dan wordt de waarde van de eerste integraal $4\pi R_1^3 : 3r_1 l$ en van de tweede $4\pi R_2^3 : 3r_2 l$. Dan wordt dus

$$\bar{\gamma}_{44} = \frac{\omega_1\omega_2}{c^2}\left(\frac{5}{r_1 r_2} + \frac{1}{lr_1} + \frac{1}{lr_2}\right) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (8)$$

Om γ_{44} zelve te leeren kennen, behoeven wij nu slechts $\gamma_{44}^{(1)}$ en $\gamma_{44}^{(2)}$ te bepalen. Uit de vergelijking

$$s = \frac{1}{c^2} + \frac{\varkappa a_\infty}{c^3 r} + \frac{\varkappa^2}{4c^4 r}\int_0^\infty \frac{a^2}{r^2}\,dr + \frac{5\varkappa^2 a_\infty^2}{8c^4 r^2},$$

die voorkomt op blz. 976 van mijne, boven aangehaalde, vorige mededeeling, volgt

$$\gamma_{44}^{(1)} = \frac{2\omega_1}{c^2 r_1}\left(1 + \frac{3\omega_1}{5R_1}\right) + \frac{5\omega_1^2}{2c^2 r_1^2} \quad \text{en} \quad \gamma_{44}^{(2)} = \frac{2\omega_2}{c^2 r_2}\left(1 + \frac{3\omega_2}{5R_2}\right) + \frac{5\omega_2^2}{2c^2 r_2^2}$$

en hieruit en uit (8), in verband met (1),

$$\gamma_{44} = \frac{1}{c^2}\left\{1 + \frac{2\omega_1}{r_1}\left(1 + \frac{3\omega_1}{5R_1}\right) + \frac{2\omega_2}{r_2}\left(1 + \frac{3\omega_2}{5R_2}\right) + \right.$$
$$\left. + \frac{5\omega_1^2}{2r_1^2} + \frac{5\omega_1^2}{2r_2^2} + \frac{5\omega_1\omega_2}{r_1 r_2} + \frac{\omega_1\omega_2}{lr_1} + \frac{\omega_1\omega_2}{lr_2}\right\} \quad . \quad . \quad (9)$$

Stellen wij nu

$$c^2\omega_1\left(1 + \frac{3\omega_1}{5R_1} + \frac{\omega_2}{2l}\right) = k_1 \quad \text{en} \quad c^2\omega_2\left(1 + \frac{3\omega_2}{R_2} + \frac{\omega_1}{2l}\right) = k_2,$$

dan mogen wij in de termen $5\omega_1^2 : 2r_1^2$, $5\omega_2^2 : 2r_2^2$ en $5\omega_1\omega_2 : r_1 r_2$ de grootheden ω_1^2, ω_2^2 en $\omega_1\omega_2$ vervangen door $k_1^2 : c^4$, $k_2^2 : c^4$ en $k_1 k_2 : c^4$ en vinden zoo

$$\gamma_{44} = \frac{1}{c^2}\left\{1 + \frac{2}{c^2}\left(\frac{k_1}{r_1} + \frac{k_2}{r_2}\right) + \frac{5}{2c^4}\left(\frac{k_1}{r_1} + \frac{k_2}{r_2}\right)^2\right\} \quad . \quad . \quad . \quad (10)$$

en hieruit

$$g_{44} = c^2 \left\{ 1 - \frac{2}{c^2}\left(\frac{k_1}{r_1} + \frac{k_2}{r_2}\right) + \frac{3c^4}{2}\left(\frac{k_1}{r_1} + \frac{k_2}{r_2}\right)^2 \right\} \quad . \quad . \quad . \quad (11)$$

§ 4. Wij gaan nu de bewegingsvergelijkingen van een stoffelijk punt in het veld der beide rustende bollen opstellen.

Stellen wij ter bekorting

$$\frac{k_1}{c^2 r_1} + \frac{k_2}{c^2 r_2} = w \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (12)$$

w is eene functie van de coördinaten. Laat v de snelheid van het stoffelijk punt voorstellen en laat x, y, z de Cartesische coördinaten zijn. Wij verkrijgen voor L de uitdrukking

$$L = \sqrt{c^2 - 2c^2 w + \tfrac{3}{2} w^2 - v^2}$$

en hieruit, door ontwikkeling en verwaarloozing der termen van hooger orde dan de tweede,

$$P = c^2 (1 - L/c) = \tfrac{1}{2} v^2 + c^2 w - \tfrac{1}{4} c^2 w^2 + \tfrac{1}{2} w v^2 + \frac{v^4}{8c^2}.$$

Inplaats van L kunnen wij P in de variatiestelling gebruiken en vinden dan

$$\frac{d}{dt}\left(\frac{\partial P}{\partial \dot{x}}\right) = \frac{\partial P}{\partial x}, \quad \frac{d}{dt}\left(\frac{\partial P}{\partial \dot{y}}\right) = \frac{\partial P}{\partial y} \quad \text{en} \quad \frac{d}{dt}\left(\frac{\partial P}{\partial \dot{z}}\right) = \frac{\partial P}{\partial z} \quad . \quad . \quad (13)$$

De eerste dezer vergelijkingen luidt

$$\ddot{x} + w\ddot{x} + \frac{v^2}{2c^2}\ddot{x} + \dot{x}\left(\dot{x}\frac{\partial w}{\partial x} + \dot{y}\frac{\partial w}{\partial y} + \dot{z}\frac{\partial w}{\partial z}\right) +$$

$$+ \frac{v\dot{v}}{c^2}\dot{x} = c^2 \frac{\partial w}{\partial x} - \tfrac{1}{2} c^2 w \frac{\partial w}{\partial x} + \tfrac{1}{2} v^2 \frac{\partial w}{\partial x}.$$

Verwaarloozen wij in deze en de beide overeenkomstige vergelijkingen de termen van de tweede orde, dan verkrijgen wij

$$\ddot{x} = c^2 \frac{\partial w}{\partial x}, \quad \ddot{y} = c^2 \frac{\partial w}{\partial y}, \quad \ddot{z} = c^2 \frac{\partial w}{\partial z} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (14)$$

en dus

$$v\dot{v} = c^2 \left(\dot{x}\frac{\partial w}{\partial x} + \dot{y}\frac{\partial w}{\partial y} + \dot{z}\frac{\partial w}{\partial z}\right) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (14a)$$

Wij mogen nu in de volledige vergelijkingen overal in de termen van de tweede orde $\ddot{x}, \ddot{y}, \ddot{z}$ en $v\dot{v}$ vervangen door deze waarden. Wij vinden dan

$$\left.\begin{aligned}
\ddot{x} + 2\dot{x}\left(\dot{x}\frac{\partial w}{\partial x} + \dot{y}\frac{\partial w}{\partial y} + \dot{z}\frac{\partial w}{\partial z}\right) &= c^2\frac{\partial w}{\partial x} - \tfrac{3}{2}c^2 w\frac{\partial w}{\partial x}\\
\ddot{y} + 2\dot{y}\left(\dot{x}\frac{\partial w}{\partial x} + \dot{y}\frac{\partial w}{\partial y} + \dot{z}\frac{\partial w}{\partial z}\right) &= c^2\frac{\partial w}{\partial y} - \tfrac{3}{2}c^2 w\frac{\partial w}{\partial y}\\
\ddot{z} + 2\dot{z}\left(\dot{x}\frac{\partial w}{\partial x} + \dot{y}\frac{\partial w}{\partial y} + \dot{z}\frac{\partial w}{\partial z}\right) &= c^2\frac{\partial w}{\partial z} - \tfrac{3}{2}c^2 w\frac{\partial w}{\partial z}
\end{aligned}\right\} \quad . \quad (15)$$

Dit zijn de gezochte bewegingsvergelijkingen. Men kan er de energiewet uit afleiden, door de eerste met $\dot{x}$, de tweede met $\dot{y}$, de derde met $\dot{z}$ te vermenigvuldigen en de resultaten op te tellen. Dan wordt

$$\frac{d}{dt}\left(\tfrac{1}{2}v^2\right) + 2v^2\frac{dw}{dt} = c^2\frac{dw}{dt} - \tfrac{3}{2}c^2 w\frac{dw}{dt}.$$

Voor den tweeden term schrijven wij, in verband met (14a),

$$2v^2\frac{dw}{dt} = \frac{2v^3\dot{v}}{c^2} = \frac{d}{dt}\left(\frac{v^4}{2c^2}\right)$$

en dus wordt

$$\frac{d}{dt}\left[\tfrac{1}{2}v^2 + \frac{v^4}{2c^2} - c^2 w + \tfrac{3}{4}c^2 w^2\right] = 0 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (16)$$

Aan den anderen kant vinden wij uit (13)

$$\frac{d}{dt}\left(\dot{x}\frac{\partial P}{\partial \dot{x}} + \dot{y}\frac{\partial P}{\partial \dot{y}} + \dot{z}\frac{\partial P}{\partial \dot{z}} - P\right) = 0$$

of

$$\frac{d}{dt}\left[\tfrac{1}{2}v^2 + \tfrac{1}{2}v^2 w + \frac{3v^4}{8c^2} - c^2 w + \tfrac{1}{4}c^2 w^2\right] = 0 \, . \quad . \quad . \quad (16a)$$

Dit stemt met (16) overeen, want het verschil

$$\frac{d}{dt}\left(\frac{v^4}{8c^2} - \tfrac{1}{2}v^2 w + \tfrac{1}{2}c^2 w^2\right)$$

kunnen wij vervangen door

$$\frac{1}{2c^2}\frac{d}{dt}\left[\left(\tfrac{1}{2}v^2 - c^2 w\right)^2\right],$$

hetgeen wegens (14a) nul is, nauwkeurig tot en met termen van de tweede orde.

§ 5. De energievergelijking (benevens de perkenwet) bij de beweging van een stoffelijk punt in het veld van twee centra, die rusten, kan zonder verwaarloozing verkregen worden op de volgende wijze.

Het is duidelijk, dat, wat ook de invloed der beide centra op elkaar moge zijn, veld en centra radiair symmetrisch om eene as

zullen gelegen zijn. Kiezen wij die as tot x-as, noemen wij r den afstand van het stoffelijk-punt tot die as en q den hoek, dien het vlak door het stoffelijk punt en de as maakt met een vast vlak door de as, dan is

$$L = (u\dot{x}^2 + 2p\dot{x}\dot{r} + v\dot{r}^2 + qr^2\dot{q}^2 + s)^{\frac{1}{2}},$$

waarin u, p, v, q en s functies van x en r zijn. Dit leidt tot de bewegingsvergelijkingen

$$\frac{d}{dt}\left(\frac{\partial L}{\partial \dot{x}}\right) = \frac{\partial L}{\partial x} \quad , \quad \frac{d}{dt}\left(\frac{\partial L}{\partial \dot{r}}\right) = \frac{\partial L}{\partial r} \quad , \quad \frac{d}{dt}\left(\frac{\partial L}{\partial \dot{q}}\right) = 0.$$

De laatste geeft

$$\frac{\partial L}{\partial \dot{q}} = \frac{qr^2\dot{q}}{L} = -Ah, \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (17)$$

en vermenigvuldigen wij de drie bewegingsvergelijkingen achtereenvolgens met $\dot{x}$, $\dot{r}$ en $\dot{q}$ en tellen ze daarna op, dan verkrijgen wij

$$\frac{s}{L} = h; \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (18)$$

h en A zijn twee constanten. Uit (17) en (18) volgt

$$\frac{-qr^2}{s}\dot{q} = A \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (19)$$

(18) is de energievergelijking, (19) de wet, die de sectorenwet vervangt. Bij de benadering, waarmede wij ons in de vorige §§ tevreden gesteld hebben, is $q = -1$ en

$$s = c^2(1 - 2w + \tfrac{3}{2}w^2).$$

zoodat wij verkrijgen

$$r^2\dot{q} = Ac^2(1 - 2w + \tfrac{3}{2}w^2) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (19a)$$

Zonder moeite vindt men, dat (18) met (16a) overeenstemt. (19) kan dienen, om de veranderlijke $\dot{q}$ uit de bewegingsvergelijkingen te elimineeren.

Ik maak gebruik van de gelegenheid, er op te wijzen, dat in mijne vorige, boven aangehaalde, mededeeling eene rekenfout geslopen is. Op blz. 974 moet in de beide vergelijkingen, die op verg. (11) volgen, in het tweede lid $3r^2P$ inplaats $r^2(2P + Q)$ staan. Dientengevolge geldt (12) algemeen en niet alleen in het geval van een vloeistof, ook al is $S \neq 0$ voor $r < R$. Maar (13) blijft geldig alleen voor $r > R$, indien $S = 0$ voor $r > R$; (13) luidt, na verbetering van een zetfout

$$r^2 \mathrm{F}\, p\left(\frac{p'}{\rho} + 2\frac{q'}{q} - \frac{s'}{s}\right) = const.$$

Natuurkunde. — De Heer LORENTZ biedt eene mededeeling aan van den Heer L. H. SIERTSEMA: „*De magnetische draaiing van het polarisatievlak in titaantetrachloride.*" II.

(Mede aangeboden door den Heer KAMERLINGH ONNES).

In een vorige mededeeling [1]) zijn de uitkomsten vermeld van waarnemingen over de negatieve magnetische draaiing van $TiCl_4$ bij verschillende golflengten, en is nog in uitzicht gesteld een onderzoek of de draaiingsdispersie overeenkomt met die, welke volgens de theorie te verwachten is.

De theorieën van de magnetische draaiing brengen deze in verband met het ZEEMAN-effect, en leiden tot formules waarbij de draaiing wordt voorgesteld als de som van een aantal termen, elk behoorende bij een eigen golflengte van de stof. Dergelijke formules gelden ook voor den brekingsindex. Een onderzoek of de waarnemingen in overeenstemming zijn met de theorie zal dus moeten leiden tot het opstellen van formules van den door de theorie vereischten vorm, die de waargenomen brekingsindices en draaiingskonstanten voorstellen, en waarin in beide gevallen *dezelfde* eigen frequenties voorkomen.

We zullen voor de theoretische formules aanknoopen aan die, welke door LORENTZ in de Encykl. der math. Wiss. [2]) zijn afgeleid, waaraan echter eenige wijzigingen zullen worden aangebracht.

Vooreerst kunnen we in het oog houden dat we de formules alleen zullen toepassen voor golflengten, ver verwijderd van een eigen golflengte, en we dus geen absorptie in rekening behoeven te brengen. Dit maakt dat we de konstante g in de genoemde formules nul kunnen stellen, waardoor deze belangrijk worden vereenvoudigd.

In een ander opzicht is echter uitbreiding noodig. Daar hier de formules op vloeistoffen zullen worden toegepast is het niet meer geoorloofd bij de berekening van de kracht, die op een geladen deeltje werkt, den aan de polarisatie evenredigen term, die aan de electrische kracht moet worden toegevoegd, te verwaarloozen [3]). We zullen voor dezen term nemen $\frac{1}{3} P$, door P de diëlectrische polarisatie voorstellende. In de in genoemde verhandeling onder (38) vermelde formule [4]) zal dan onder het somteeken voor de electrische

[1]) Versl. K. Ak. van Wet. **23** blz. 1259.

[2]) LORENTZ. Theorie der magneto-optischen Phänomene. Encykl. d. math. Wiss. V. 3. blz. 199.

[3]) LORENTZ, l. c. blz. 228.

[4]) l. c. blz. 229.

kracht deze gewijzigde waarde moeten worden genomen. Verder de afleiding volgende, zooals die in de verhandeling in de §§ 49 en 50 is aangegeven, vinden we voor den brekingsindex n buiten het magnetische veld

$$\frac{n^2-1}{n^2+2} = \tfrac{1}{3} S_{a_1 b_1 \ldots} \frac{C}{\nu_0^{\,2} - \nu^2} = \tfrac{1}{3} S$$

waarin ν de frequentie der beschouwde lichttrillingen (getal trillingen in 2π seconden), ν_0 eigen frequenties voorstellen, de konstanten C met de bij LORENTZ voorkomende konstanten B samenhangen door de betrekking [1])

$$C = \sum_{\varkappa_1} B^{(\varkappa_1)} = 2 \sum_{\varkappa_{2+}} B^{(\varkappa_{2+})} = 2 \sum_{\varkappa_{2-}} B^{(\varkappa_{2-})}$$

en S ter bekorting voor de som $S_{a_1 b_1 \ldots}$ wordt ingevoerd.

Uitdrukkingen voor de magnetische draaiing per lengte-eenheid vinden we uit de waarden van de brekingsindices van circulair gepolariseerde lichtstralen in het magnetische veld, door de bekende betrekking [2])

$$\psi = \frac{\nu}{2c} (n_- - n_+)$$

waarin c de lichtsnelheid beteekent.

Voor de waarden van n_+ en n_- vinden we op analoge wijze als in § 57 van de verhandeling van LORENTZ

$$\frac{n_+^2 - 1}{n_+^2 + 2} = \tfrac{1}{3} S_{a_1 b_1 \ldots} \sum_{\varkappa_{2+}} \frac{2B^{(\varkappa)}}{\nu_0^{\,2} - (\nu - d^{(\varkappa)})^2} = \tfrac{1}{3} S_+$$

$$\frac{n_-^2 - 1}{n_-^2 + 2} = \tfrac{1}{3} S_{a_1 b_1 \ldots} \sum_{\varkappa_{2-}} \frac{2B^{(\varkappa)}}{\nu_0^{\,2} - (\nu - d^{(\varkappa)})^2} = \tfrac{1}{3} S_-$$

waarin $d^{(\varkappa)}$ de magnetische verschuivingen door het ZEEMAN-effect voorstellen. Daaruit volgt

$$n_+^2 = \frac{1 + \frac{2}{3} S_+}{1 - \frac{1}{3} S_+} \quad , \quad n_-^2 = \frac{1 + \frac{2}{3} S_-}{1 - \frac{1}{3} S_-} .$$

In aanmerking nemende dat n_+ en n_- slechts weinig van n verschillen, en evenzoo S_+ en S_- weinig van S, vinden we

$$\psi = \frac{\nu}{4cn} (n_-^2 - n_+^2) = \frac{\nu}{4cn} \frac{S_- - S_+}{(1 - \frac{1}{3} S)^2} .$$

Verder is

$$S_- - S_+ = S_{a_1 b_1 \ldots} \left[\sum_{\varkappa_{2-}} \frac{2B^{(\varkappa)}}{\nu_0^{\,2} - (\nu - d^{(\varkappa)})^2} - \sum_{\varkappa_{2+}} \frac{2B^{(\varkappa)}}{\nu_0^{\,2} - (\nu - d^{(\varkappa)})^2} \right]$$

[1]) l. c. blz. 236.

[2]) l. c. blz. 245.

of, daar met elken term $\varkappa_{2+}$ een term $\varkappa_{2-}$ overeenstemt, waarvoor $B^{(\varkappa_{2+})} = B^{(\varkappa_{2-})}$ en $\delta^{(\varkappa_{2+})} = -\delta^{(\varkappa_{2-})}$ is

$$S_- - S_+ = S_{a\,b_1} \cdots \frac{8v}{(v_0^2 - v^2)^2} \sum_{\varkappa_{2+}} B^{(\varkappa)}\, \delta^{(\varkappa)}.$$

Ook is

$$1 - \tfrac{1}{3} S = 1 - \frac{n^2-1}{n^2+2} = \frac{3}{n^2+2}$$

zoodat we vinden

$$\psi = \frac{2v^2(n^2+2)^2}{9cn} S_{a_1 b_1} \cdots \frac{1}{(v_0^2 - v^2)^2} \sum_{\varkappa_{2+}} B^{(\varkappa)}\, \delta^{(\varkappa)}.$$

Noemen we $\Delta^{(\varkappa)}$ de magnetische verschuiving voor de eenheid van magnetische kracht, dan vinden we voor de draaiingskonstante χ

$$\chi = \frac{2v^2(n^2+2)^2}{9cn} S_{a_1 b_1} \cdots \frac{1}{(v_0^2 - v^2)^2} \sum_{\varkappa_{2+}} B^{(\varkappa)}\, \Delta^{(\varkappa)}.$$

De sommen $\sum_{\varkappa_{2+}} B^{(\varkappa)} \Delta^{(\varkappa)}$ door D voorstellende komen we tot een formule

$$\chi = \frac{2v^2(n^2+2)^2}{9cn} S_{a_1 b_1} \cdots \frac{D}{(v_0^2 - v^2)^2}.$$

We zullen nu beproeven de konstanten C en D zoo te bepalen dat deze formules de waarnemingen voorstellen, terwijl voor n en voor χ dezelfde eigen golflengten worden aangenomen.

We moeten daarbij vaststellen hoeveel eigen frequenties we zullen aannemen, daar hiermede het getal termen in de som $S_{a,b} \ldots$ overeenstemt. We kunnen ons hierbij laten leiden door hetgeen voor de dispersie van den brekingsindex bekend is. Zooals reeds in de eerste mededeeling is opgemerkt heeft men daarbij gevonden, dat de dispersie van doorzichtige stoffen te verklaren is door een klein getal ultraroode en evenzoo een of meer ultraviolette eigen frequenties aan te nemen. Het moet daarom in de eerste plaats worden beproefd of het aannemen van één ultraroode en één ultraviolette frequentie tot het doel leidt.

In de som S voor den brekingsindex moeten dan twee termen voorkomen. We zullen op de gebruikelijke wijze de roode eigen frequentie zoo klein onderstellen dat voor de frequenties van het zichtbare spectrum $r_0^2 - v^2$ door $-r^2$ kan worden vervangen. In de som S voor de draaiingskonstante kunnen we den term voor het ultrarood geheel weglaten, daar voor deze $\Delta^{(\varkappa)} = 0$ kan worden gesteld, zoodat we dan een ééntermigen vorm voor de draaiingskonstante vinden, namelijk

$$\varrho = \frac{2\,\nu^2\,(n+2)^2}{9\,c\,n}\cdot\frac{D}{(\nu_0^2-\nu_3)^2}.$$

Deze vorm is onderzocht voor de draaiingskonstanten van de eerste waarnemingsreeks (vorige mededeeling blz. 1261).

Waarnemingen van den brekingsindex voor verschillende golflengten zijn verricht door H. Becquerel [1]). Deze vond

	C	D	E	F	G
$n =$	1,5948	1,6043	1,6171	1,6293	1,6557.

Met behulp daarvan is een interpolatieformule berekend, en daarmede zijn de waarden van n voor de in de beide tabellen met uitkomsten voorkomende golflengten bepaald. Daarop zijn met de methode der kleinste kwadraten voor de eerste reeks de waarden van D en van ν_0 bepaald. De aansluiting bleek onvoldoende te zijn.

Beproeft men verder met de gevonden eigen frequentie ($\nu_0^2 = 40{,}381.10^{28}$) de waarden van Becquerel voor den brekingsindex voor te stellen door een vorm

$$\frac{n^2-1}{n^2+2} = -\frac{A}{\nu^2} + \frac{B}{\nu_0^2-\nu^2}$$

dan vindt men dat dit alleen mogelijk is als voor A een negatief getal wordt genomen. Dit is een onbruikbaar resultaat, daar $A = \frac{1}{3}\Sigma B^{(x)}$ steeds positief moet zijn.

We zullen daarom een ultraroode en twee ultraviolette eigen frequenties invoeren, en wel een ver in het ultraviolet, zoodat in de daarbij behoorende termen $\nu_0^2 - \nu^2$ door ν_0^2 kan worden vervangen, en een op matigen afstand van het zichtbare spectrum. In de uitdrukking voor de draaiingskonstante moeten dan twee termen in de som voorkomen, en we moeten dus stellen

$$\varrho = \frac{2\nu^2\,(n^2+2)^2}{9cn}\left(D_a + \frac{D_b}{(\nu_b^2-\nu^2)^2}\right)$$

terwijl voor n een drietermige vorm

$$\frac{n^2-1}{n^2+2} = C_a + \frac{C_b}{\nu_b^2-\nu} - \frac{C_c}{\nu^2}$$

moet worden genomen.

De waarden D_a, D_b en ν_b van den eersten vorm zijn met de methode der kleinste kwadraten berekend, en wel voor de beide waarnemingsreeksen afzonderlijk. Een voorloopig onderzoek had namelijk geleerd dat de waarnemingen met de kwikbooglamp (tabel blz. 1261) een dispersiekromme geven die een weinig afwijkt van die der tweede reeks (tabel blz. 1263). Gevonden is

[1]) H. Becquerel. Ann. d. Ch. et d. Ph. (5) 12 blz. 82 (1877).

$$(I) \qquad \varrho = \frac{2v^2\,(n^2+2)^2}{9cn}\left(64{,}99 - \frac{302930.10^{60}}{(47{,}485.10^{30}-v^2)^2}\right)10^{-25}$$

$$(II) \qquad \varrho = \frac{2v^2\,(n^2+2)^2}{9cn}\left(53{,}88 - \frac{298540.10^{60}}{(48{,}161.10^{30}-v^2)^2}\right)10^{-25}.$$

De aansluiting kan worden beoordeeld uit onderstaande tabel, waarin ook de beide deelen waaruit ϱ is samengesteld, afzonderlijk zijn opgegeven, namelijk

$$P = \frac{2v^2(n^2+2)^2}{9cn} D_a \quad \text{en} \quad Q = \frac{2v^2(n^2+2)^2}{9cn} \cdot \frac{D_b}{(v_0^{\,2}-v^2)^2}$$

	$\lambda_{vac.}$	P	Q	ϱber. (min. per gauss. cm.)	ϱwaarn. (min. per gauss. cm.)
(I)	0,5782	0,00668	— 0,02292	— 0,01624	— 0,01618
	0,5462	0,00752	— 0,02771	— 0,02019	— 0,02023
	0,5087	0,00874	— 0,03576	— 0,02702	— 0,02705
	0,4806	0,00987	— 0,04463	— 0,03476	— 0,03468
	0,4723	0,01024	— 0,04794	— 0,03770	— 0,03782
	0,4359	0,01219	— 0,06859	— 0,05640	— 0,05633
(II)	0,6452	0,00441	— 0,01557	— 0,01116	— 0,01083
	0,5956	0,00521	— 0,01983	— 0,01462	— 0,01471
	0,5601	0,00592	— 0,02417	— 0,01825	— 0,01830
	0,5245	0,00679	— 0,03030	— 0,02351	— 0,02349
	0,5097	0,00722	— 0,03363	— 0,02641	— 0,02643
	0,4889	0,00789	— 0,03941	— 0,03152	— 0,03170
	0,4840	0,00806	— 0,04101	— 0,03295	— 0,03325
	0,4723	0,00849	— 0,04528	— 0,03679	— 0,03689
	0,4694	0,00861	— 0,04646	— 0,03785	— 0,03778
	0,4688	0,00863	— 0,04670	— 0,03807	— 0,03843
	0,4623	0,00889	— 0,04954	— 0,04065	— 0,04054
	0,4495	0,00945	— 0,05601	— 0,04656	— 0,04686
	0,4436	0,00973	— 0,05948	— 0,04975	— 0,04927
	0,4355	0,01013	— 0,06481	— 0,05468	— 0,05439

Hierbij moet in aanmerking worden genomen dat elke waarde van de reeks (I) opgebouwd is uit het gemiddelde van een zestal bepalingen, terwijl die van de tweede reeks uit één bepaling zijn afgeleid. Bij de eerste is dus grootere nauwkeurigheid te verwachten.

Uit de tabel blijkt tevens de invloed dien de beide eigen frequenties op de draaiingskonstante hebben. We zien dat die van de ultraviolette frequentie op matigen afstand verre overweegt.

We kunnen de hier gevonden dispersie van de draaiingskonstante vergelijken met de bepalingen van H. BECQUEREL [1]). Deze vond voor de relatieve waarden der draaiingskonstante

	C	*D*	*E*	*b*	*F*	*G*	*h*
$\varrho/\varrho_D =$	0,637	1,000	1,590	1,730	2,271	4,328	5,450

terwijl uit de boven voor reeks (I) gevonden formule volgt

0,688	1,000	1,538	1,661	2,177	3,967	5,259

De hier gevonden dispersie is dus aanmerkelijk geringer dan die van BECQUEREL.

Vervolgens kunnen we beproeven de vijf waarden van n van BECQUEREL voor te stellen door een formule

$$\frac{n^2-1}{n^2+2} = C_a + \frac{C_b}{\nu_b^2-\nu^2} - \frac{C_c}{\nu^2}$$

voor ν_b^2 eerst de waarde $47{,}485 \cdot 10^{30}$, daarna $48{,}161 \cdot 10^{30}$ nemende. Ook deze berekeningen zijn met de methode der kleinste kwadraten uitgevoerd. Gevonden is

$$(I) \qquad \frac{n^2-1}{n^2+2} = 0{,}28204 + \frac{2{,}4850 \cdot 10^{30}}{47{,}485 \cdot 10^{30} - \nu^2} - \frac{0{,}04707 \cdot 10^{30}}{\nu^2}.$$

$$(II) \qquad \frac{n^2-1}{n^2+2} = 0{,}27587 + \frac{2{,}6182 \cdot 10^{30}}{48{,}161 \cdot 10^{30} - \nu^2} - \frac{0{,}04315 \cdot 10^{30}}{\nu^2}.$$

De aansluiting blijkt uit de volgende tabel:

	n	Waargenomen	Berekend	
		$\frac{n^2-1}{n^2+2} =$	I	II
C	1,5948	0,33970	0,33966	0,33968
D	1,6043	0,34407	0,34413	0,34411
E	1,6171	0,34996	0,34997	0,34995
F	1,6293	0,35548	0,35547	0,35546
G	1,6557	0,36726	0,36723	0,36726

[1]) H. BECQUEREL, Ann. de Ch. et de Ph. (5) 12 p. 35 (1877).

welke aantoont dat een voorstelling van beide grootheden met dezelfde eigen frequenties mogelijk is.

Het kan verder onderzocht worden in hoeverre de gevonden getallenwaarden der coëfficienten in overeenstemming zijn met wat de theorie zou doen verwachten. Voor vergelijking met de theorie is het noodig de draaiingskonstante te herleiden op de door LORENTZ gebruikte nieuwe theoretische eenheden. We vinden dan:

$$(I) \qquad \chi = \frac{2v^2\,(n^2+2)^2}{9cn}\left(0{,}06702 - \frac{312{,}37.10^{60}}{(47{,}485.10^{30}-v^2)^2}\right)10^{-25}$$

$$(II) \qquad \chi = \frac{2v^2\,(n^2+2)^2}{9cn}\left(0{,}05556 - \frac{307{,}84.10^{60}}{(48{,}161.10^{30}-v^2)^2}\right)10^{-25}.$$

Een vergelijking met de boven afgeleide theoretische formules geeft (de indices $_{2+}$ verder weglatende), vooreerst

$$(I) \qquad \tfrac{2}{3}\cdot\frac{1}{{r_a}^2}\,\Sigma\, B_a = 0{,}28204, \qquad \frac{1}{{r_a}^4}\,\Sigma\, B_a\,\Delta_a = 0{,}06702.10^{-25}$$

$$(II) \qquad = 0{,}27587, \qquad = 0{,}05556.10^{-25}$$

of, als we voor de verschillende waarden Δ_a een gemiddelde waarde Δ_{am} invoeren

$$(I) \qquad \Sigma\, B_a = \tfrac{3}{2}\,.\,0{,}28204\,{r_a}^2, \qquad \Delta_{am}\,\Sigma\, B_a = 0{,}06702.10^{-25}\,{r_a}^4$$

$$(II) \qquad = \tfrac{3}{2}\,.\,0{,}27587\,{r_a}^2, \qquad = 0{,}05556.10^{-25}\,{r_a}^4$$

waaruit volgt

$$\Delta_{am} = (I)\ 1{,}584.10^{-26}\,{r_a}^2, \qquad \Delta_{am} = (II)\ 1{,}343.10^{-26}\,{r_a}^2.$$

Nemen we voor Δ_{am} de normale waarde der magnetische splitsing

$$\Delta_{am} = 3{,}19.10^7$$

dan vinden we

$$(I) \qquad {r_a}^2 = 2014.10^{30}, \qquad \Sigma\, B_a = 852.10^{30}$$

$$(II) \qquad = 2376.10^{30}, \qquad = 983.10^{30}$$

en daaruit de golflengte

$$\lambda_a = (I)\,0{,}0000042 \text{ cm.} \qquad = (II)\,0{,}0000039 \text{ cm.}$$

wat inderdaad een golflengte zeer ver in het ultraviolet voorstelt.

De volgende termen geven

$$(I) \qquad \tfrac{2}{3}\,\Sigma\, B_b = 2{,}4850.10^{30}, \qquad \Sigma\, B_b\,\Delta_b = -\,312{,}37\,10^{35}$$

$$(II) \qquad = 2{,}6182.10^{30}, \qquad = -\,307{,}84.10^{35}$$

waaruit, wederom een gemiddelde waarde Δ_{bm} aannemende volgt

$$(I) \qquad \Sigma\, B_b = 3{,}73.10^{30}, \qquad \Delta_{bm} = -\,0{,}838.10^7$$

$$(II) \qquad = 3{,}93.10^{30}, \qquad = -\,0{,}784.10^7$$

Bij

$$\nu_b^2 = (\text{I})\ 47{,}485 \cdot 10^{30}, \quad = (\text{II})\ 48{,}161 \cdot 10^{30}$$

behooren de golflengten

$$\lambda_b = (\text{I})\ 0{,}0000274 \text{ cm}, \quad = (\text{II})\ 0{,}0000272 \text{ cm}.$$

Uit den derden term is alleen af te leiden

$$\Sigma B_c = (\text{I})\ 0{,}0706 \cdot 10^{30}, \quad = (\text{II})\ 0{,}0647 \cdot 10^{30}.$$

We kunnen uit deze uitkomsten vooreerst de gevolgtrekking maken dat de gevonden coëfficienten niet op groote nauwkeurigheid kunnen aanspraak maken. Kleine afwijkingen in de dispersiekromme uit beide reeksen geven reeds vrij groote afwijkingen bij de coëfficienten en de daaruit afgeleide waarden. Alleen λ_b is voor beide reeksen overeenstemmend.

Verder blijkt het dat werkelijk de dispersie van den brekingsindex zoowel als die van de draaiingskonstante kunnen worden voorgesteld door aan te nemen eigen golflengten :

1°. een ver in het ultraviolet, zoodat de daar bijbehoorende termen konstant gerekend kunnen worden, met een normale magnetische splitsing,

2°. een in het ultraviolet op matigen afstand van het zichtbare spectrum,

3°. een in het ultrarood.

Voor de tweede golflengte, welke termen geeft die een overwegenden invloed op de dispersie hebben, moeten we een negatieve magnetische splitsing aannemen, van een grootte die ongeveer een vierde deel van de normale waarde bedraagt. Zooals reeds in de eerste mededeeling is opgemerkt kan deze negatieve magnetische splitsing verklaard worden door koppelingen tusschen de electronen.

De grootheid B is in de theorie van LORENTZ een afkorting voor $\frac{Ne^2}{A}$ [1]), waarin A nauw samenhangt met de massa van de trillende deeltjes. Het feit dat voor ΣB_c, behoorende bij de ultraroode golflengte, een veel kleinere waarde wordt gevonden dan voor de andere golflengten, is in overeenstemming met de opvatting dat de ultraroode trillingen door trillende moleculen, waarbij veel grootere massa's in het spel zijn, worden uitgevoerd.

Alles samengenomen kan gezegd worden dat de dispersie van $TiCl_4$ door de theorie van LORENTZ kan worden verklaard.

Delft. *Natuurk. en electrot. lab. der Technische Hoogeschool.*

---

[1]) LORENTZ, l. c. blz. 229.

Natuurkunde. — De Heer KAMERLINGH ONNES biedt aan Supplement No. 39*b* bij de Mededeelingen uit het Natuurkundig Laboratorium te Leiden: W. H. KEESOM. *Twee stellingen betreffende den tweeden viriaalcoefficient voor harde bolvormige moleculen, die behalve botsingskrachten slechts krachten volgens* COULOMB *op elkaar uitoefenen, en waarvoor de totale lading aan werkend agens nul is.*

(Mede aangeboden door den Heer LORENTZ).

§ 1. Bij de afleiding van den tweeden viriaalcoefficient B in de toestandsvergelijking in den vorm

$$pv = RT\left(1 + \frac{B}{v} + \frac{C}{v^2} + \ldots\right) \quad \ldots\ldots \quad (1)$$

voor een stelsel van harde bolvormige moleculen, die in hun middelpunt een bipool dragen (Suppl. No. 24*b*, April '12), bleek de tweede term in de ontwikkeling naar omgekeerde machten van de temperatuur:

$$B = B_\infty\left(1 + \frac{b_1}{T} + \frac{b_2}{T^2} \ldots\right) \ldots\ldots \quad (2)$$

(evenals trouwens alle volgende oneven machten) niet voor te komen. Bij de behandeling van harde bolvormige omwentelings-quadrupoolmoleculen in Suppl. No. 39*a* (Sept. '15) bleek eveneens de tweede term (doch nu niet die met b_3 enz.) te ontbreken. De vraag dringt zich nu op of algemeene voorwaarden kunnen aangegeven worden, zoodanig dat, wanneer de moleculen daaraan voldoen, de tweede term in (2) niet optreedt.

Is dit, gelijk in deze mededeeling zal blijken, het geval, dan volgt daarop onmiddellijk deze tweede vraag: kunnen dan ook nog verdere voorwaarden aangegeven worden, zoodanig dat, wanneer de moleculen ook aan deze voldoen, geen enkele der oneven machten van T^{-1} in (2) optreedt?

We zullen ons bij de behandeling dezer vragen geheel stellen op het standpunt der klassieke mechanica.

Dan kan het volgende aangetoond worden:

1°. In de ontwikkeling van B komt de term met T^{-1} niet voor als de volgende voorwaarden vervuld zijn:

(A). *a.* de moleculen gedragen zich bij hunne botsingen als harde bollen,

b. de aantrekkende, resp. afstootende krachten [1]), die de moleculen op elkander uitoefenen, gaan uit van vaste punten in het molecuul, en kunnen afgeleid worden van eene krachtwet volgens COULOMB

[1]) De botsingskrachten zijn hieronder niet begrepen.

(omgekeerd evenredig aan de tweede macht van den afstand der aantrekkende of afstootende punten), alsof zij aan een electrisch agens [1]), eventueel met meervoudige punten [2]) kunnen toegeschreven worden,

c. de totale hoeveelheid agens van elk molecuul $= 0$ (de moleculen gedragen zich als electrisch neutraal).

2°. Geen enkele der termen met oneven machten van T^{-1} treedt op, als voldaan is aan de volgende voorwaarden:

(B): *a*, *b* en *c* als boven, en bovendien:

d. het molecuul bezit, wat zijn aantrekkende resp. afstootende werkingen betreft, minstens één as van „inverse symmetrie", waaronder we hier verstaan, dat elk volume-element eene hoeveelheid agens (als onder *b* bedoeld) bevat gelijk en tegengesteld aan die van het volume-element, waarmede het door eene wenteling om die as over een hoek $2\pi/k$, k een geheel en noodzakelijk even getal zijnde, komt samen te vallen [3]).

In dit geval is B eene even functie van de temperatuur.

Het bewijs voor deze beide stellingen volgt in § 3 en 4.

Treedt in de ontwikkeling van B volgens (2) de tweede term niet op, dan gaat zij voor hooge temperaturen over in:

$$B = B\left(1 + \frac{b_2}{T^2}\right) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (3)$$

Deze temperatuurafhankelijkheid van B komt overeen met die, welke uit de vergelijking van VAN DER WAALS volgt door $b_W =$ const. te stellen en voor a_W met CLAUSIUS en D. BERTHELOT aan te nemen: $a_W \backsim T^{-1}$ (vergel. Suppl. N°. 39*a*). Voldoen dus de moleculen aan de voorwaarden (A), dan geldt bij hooge temperaturen en bij dichtheden, bij welke slechts ontmoetingen van twee moleculen tegelijk beschouwd behoeven te worden, de toestandsvergelijking in den door BERTHELOT aangenomen vorm.

Is aan de voorwaarden (B) voldaan, dan is de aansluiting aan de

[1]) De bedoeling is hierbij dat van electrodynamische krachten (behalve magnetische) mag worden afgezien.

[2]) Hieronder zij ook eventueel magnetisch agens begrepen.

[3]) Als voorbeelden hiervan noemen we de gevallen, dat het molecuul bevat twee positieve en twee negatieve ladingen gelegen in de hoekpunten van een vierkant, waarvan het middelpunt met dat van het molecuul samenvalt. Liggen daarbij de gelijknamige ladingen diametraal tegenover elkaar, dan heeft het molecuul een 4-tallige en twee 2-tallige assen van inverse symmetrie; in het andere geval twee 2-tallige zoodanige assen. Een ander voorbeeld hebben we als de ladingen eene omwentelingsfiguur om eene as door het middelpunt van het molecuul vormen, en het gedeelte aan de eene zijde van het aequatoriaalvlak het „inverse spiegelbeeld" is van het gedeelte aan de andere zijde.

toestandsvergelijking van BERTHELOT wegens het ontbreken van den term b_3/T^3 nog des te nauwer.

§ 2. De afleiding van den tweeden viriaalcoefficient voor een gas waarvan de moleculen voldoen aan de voorwaarden (A) kan geschieden volgens de in Suppl. N°. 24 aangegeven methode, waarbij het entropieprincipe van BOLTZMANN als grondslag dient. In het bijzonder sluit deze afleiding zich aan bij de behandeling in § 4 en § 6 aldaar, intusschen met de volgende afwijkingen:

1°. worden nu de 3 hoofdtraagheidsmomenten van elkaar verschillend aangenomen; ook dan kan men ter bepaling van micro-elementen van gelijke waarschijnlijkheid $dq d\theta d\chi d\bar{q} d\bar{\theta} d\bar{\chi}$, waarin q, θ en χ hoeken zijn, die den stand der hoofdtraagheidsassen ten opzichte van een vast coordinatenstelsel bepalen, $\bar{q}$, $\bar{\theta}$ en $\bar{\chi}$ de bijbehoorende momenten van hoeveelheid van beweging, vervangen door $do d\chi dp_2 dq_2 dr_2$, waarin do voorstelt een oppervlakteelement op den eenheidsbol waarop de stand van een der hoofdtraagheidsassen wordt afgeteekend, en p_2, q_2 en r_2 rotatiesnelheden om de hoofdtraagheidsassen voorstellen;

2°. worden nu tot bepaling van den onderlingen stand van de twee moleculen van een molecuulpaar, behalve de coordinaten $r, \theta_1, \theta_2, \varphi$, die den afstand der middelpunten en de relatieve orientatie van een bepaalde willekeurig gekozen hoofdtraagheidsas van het eene molecuul ten opzichte van de overeenkomstige van het andere molecuul als in Suppl. N°. 24*b* § 6 en laatstelijk N°. 39*a* vastleggen, nog vereischt twee hoeken, die het azimuth van het vlak gaande door de bovengenoemde en een tweede hoofdtraagheidsas voor elk molecuul aangeven. Als zoodanig kunnen we b.v. kiezen een hoek χ_1, tusschen dat vlak en het vlak gaande door de eerste hoofdtraagheidsas en de verbindingslijn der middelpunten . χ_2 en evenzoo χ_2 voor het tweede molecuul worden geteld van 0 tot 2π.

Men verkrijgt dan geheel analoog aan Suppl. N°. 24*b* § 6 de uitkomst:

$$B = \tfrac{1}{2} n (\tfrac{4}{3} \pi\sigma^3 - P') \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (4)$$

waarin nu [1]):

$$P' = \frac{1}{8\pi^2} \int_{\sigma}^{\infty} \int_0^{\pi} \int_0^{\pi} \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} (e^{-hu_{b1}} - 1)\, r^2 \sin\theta_1 \sin\theta_2 dr d\theta_1 d\theta_2 d\chi_1 d\chi_2 d\varphi \, . \quad (5)$$

Daarin is weer u_{b1} de potentieele energie van een molecuulpaar in den door bepaalde waarden van $r \ldots \varphi$ aangegeven stand, de

[1]) Daar in P' de wijze van verdeeling van de dichtheid over het bolvormige molecuul niet optreedt, blijkt hier dat de in Suppl. No. 24*b* § 6 in acht genomen beperking tot concentrisch gebouwde moleculen (vergel. Suppl. No. 39*a* p. 615 noot 2) kan opgeheven worden.

potentieele energie bij $r = \infty$ als nulpunt gekozen zijnde. Verder is $h = \frac{1}{kT}$, k de bekende constante volgens PLANCK zijnde, en is ondersteld dat de attractie bij grooter worden van r voldoende snel afneemt opdat de integraal in (5) convergent is.

§ 3. Ten behoeve van het bewijs der eerste in § 1 genoemde stelling ontwikkelen we nu P' volgens opklimmende machten van h. De eerste term wordt:

$$-\frac{1}{8\pi^2} \cdot h \int_0^\infty \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} u_{b1} r^2 \sin\theta_1 \sin\theta_2 \, dr d\theta_1 d\theta_2 d\chi_1 d\chi_2 d\varphi . \quad (6)$$

De integratie naar θ_2, χ_2 en φ, bij vastgehouden r_1, θ_1 en χ_1, levert, indien aan de voorwaarden (A) voldaan is, noodzakelijk 0. Immers het resultaat dezer integratie kan voorgesteld worden als de potentieele energie van een molecuul 1 ten opzichte van eene superpositie van een groot aantal moleculen 2, alle met hetzelfde middelpunt, doch verder wat hunne orientaties betreft gelijkmatig over alle mogelijkheden verdeeld. Door deze superpositie verkrijgt men nu bij de limiet een bol waarin het werkende agens over concentrische schillen gelijkmatig verdeeld is. Volgens eene bekende stelling uit de potentiaaltheorie is de potentiaal buiten een dergelijken bol, indien de totale hoeveelheid van het volgens COULOMB werkende agens $= 0$ is, constant; hieruit volgt, bij de reeds genoemde aanname betreffende het 0 worden van u_{b1} voor $r = \infty$, het boven gezegde. Daarmede is genoemde stelling bewezen.

§ 4. De bij de ontwikkeling van P' (§ 3) optredende oneven machten van h komen voor in den volgenden vorm:

$$-\frac{1}{8\pi^2} \cdot \frac{1}{(2q+1)!} \cdot h^{2q+1} \int_0^\infty \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} u_{b1}{}^{2q+1} r^2 \sin\theta_1 \sin\theta_2 \, dr d\theta_1 d\theta_2 d\chi_1 d\chi_2 d\varphi \quad (7)$$

q is daarin een geheel positief getal.

Is aan de voorwaarden (B) voldaan, dan levert ook in dezen integraal de integratie naar θ_2, χ_2 en φ, bij vastgehouden r, θ_1 en χ_1, noodzakelijk 0, wat daaruit volgt, dat elke bijdrage tot den integraal, b.v. geleverd door standen van het tweede molecuul, die aangegeven worden door bepaalde θ_2, χ_2 en φ met de speelruimten $d\theta_2$, $d\chi_2$, $d\varphi$, opgeheven wordt door de bijdrage geleverd door standen, die uit de eerste door een draaiing over een hoek $2\pi/k$ om een der assen van inverse symmetrie verkregen worden. Daarmede is ook de tweede in § 1 genoemde stelling bewezen.

Natuurkunde. — De Heer KAMERLINGH ONNES biedt aan Mededeeling No. 148*b* uit het Natuurkundig Laboratorium te Leiden: J. E. VERSCHAFFELT. „*De inwendige wrijving van vloeibaar gemaakte gassen. I. De schommelende draaiingsbeweging van een bol in een wrijvende vloeistof*".

(Mede aangeboden door den Heer J. P. KUENEN).

1. Met het oog op onderzoekingen omtrent de inwendige wrijving van vloeibaar gemaakte gassen, bij lage temperatuur, en meer bepaaldelijk van vloeibare waterstof, die ik, op uitnoodiging van Prof. KAMERLINGH ONNES, voornemens ben te ondernemen, met medewerking van den Heer Ch. NICAISE, en waarbij als methode van onderzoek gebruikt zal worden het waarnemen van de demping der schommelende draaiing van een bol, in die vloeistoffen opgehangen, geef ik hier de theorie van die schommelende wenteling van een bol in een wrijvende vloeistof. Hoewel verscheidene autoren zich reeds met dit vraagstuk hebben bezig gehouden [1]) en de formules waarin hun uitkomsten zijn bevat reeds experimenteele toepassing hebben gekregen, meen ik toch, dat het niet overbodig is mijn wijze van behandeling van het probleem hier mede te deelen, omdat ik daarbij een methode heb gevolgd, die m. i. eenvoudiger en aanschouwelijker is dan die, welke door de vorige schrijvers werd gebruikt, en de formules die ik heb gekregen zich beter dan de vroegere tot berekeningen leenen.

We onderstellen dat een bol vrij schommelt om een middellijn, onder de werking van een koppel (wringingskoppel van een ophangdraad), waarvan het moment $M\alpha$ evenredig is met den draaiingshoek α. Zonder wrijving zou de bol een harmonische schommeling uitvoeren, waarvan de schommeltijd zou zijn:

$$T_0 = 2\pi \sqrt{\frac{K}{M}}, \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

K zijnde het traagheidsmoment van den bol om een middellijn (juister het traagheidsmoment van het schommelende stelsel, waarvan de bol deel uitmaakt), M het draaiingsmoment per hoekseenheid. Schommelt de bol in een wrijvende vloeistof, dan is de beweging gedempt en dan blijkt (hoewel een werkelijk experimenteel bewijs nog ontbreekt), dat, wanneer de wrijving niet al te groot is,

[1]) LAMPE, Programm des städt. Gymn. zu Danzig, 1866.
G. KIRCHHOFF, Vorlesungen über mathematische Physik, No. 26, 1877.
Ig. KLEMENCIC, Wien Ber. II. 84, 146, 1882.
W. KÖNIG, Wied. Ann. 32, 193, 1887.
G. ZEMPLÉN, Ann. d. Phys. 19, 783, 1906; 29. 899, 1909.
M. BRILLOUIN. Leçons sur la viscosité des liquides et des gaz, 1907; 1ère partie p. 96.

de bol een gedempte harmonische schommeling uitvoert, volgens de formule:

$$a = a\, e^{-\delta \frac{t}{T}} \cos 2\pi \frac{t}{T}, \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

waarin T de nieuwe schommeltijd is en δ het logarithmische decrement der amplitude per schommeltijd.[1]) De vraag is, hoe hangen die δ en T van de soortelijke eigenschappen der vloeistof, in 't bijzonder van den wrijvingscoefficient η af, en hoe kunnen we uit de waarnemingen van die twee grootheden η berekenen?

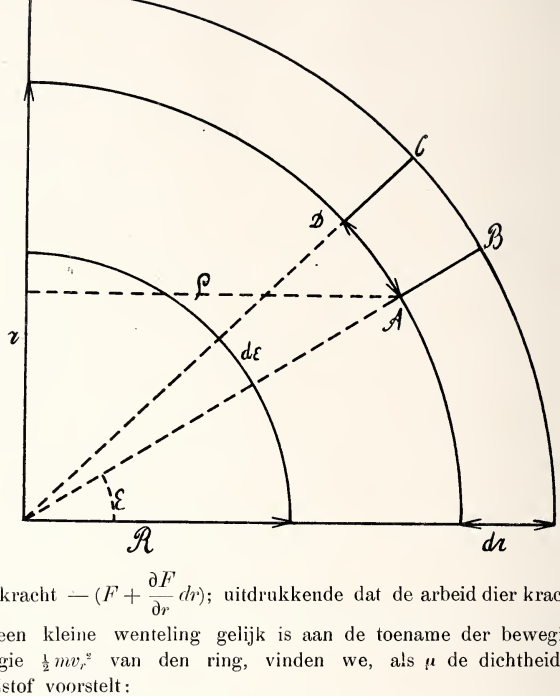
2. We zullen onze beschouwingen beperken tot het geval, dat de vloeistof uitwendig onbegrensd is (d. w. z. praktisch een ruimte vult, waarvan de afmetingen zeer groot zijn t. o. v. den straal van den bol), of begrensd is door een stilstaand bolvormig oppervlak, dat met den schommelenden bol concentrisch is; dan ligt het voor de hand aan te nemen, dat de bewegingstoestand in de vloeistof zoodanig is, dat deze zich verdeelt in bolvormige concentrische schillen, die ieder afzonderlijk als vaste schillen heen en weer schommelen om dezelfde as als de bol, met denzelfden schommeltijd en hetzelfde logarithmische decrement; we zullen zien dat deze bewegingstoestand werkelijk mogelijk is. Dan zijn alleen amplitude en phase der beweging van de eene schil tot de andere verschillend, en voor een schil met straal r kunnen we dus schrijven:

$$a_r = a_r\, e^{-\delta \frac{t}{T}} \cos 2\pi \left(\frac{t}{T} - \varphi_r \right) . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (3)$$

waarin δ_r en φ_r functiën zijn van r. Nemen we nog aan dat de vloeistoflaag, die aan den schommelenden bol grenst, aan dien bol kleeft, wat, zooals we weten, meestal het geval is, dan moet voor $r = R$ (3) gelijk worden aan (2), zoodat $a_R = a$ en $\varphi_R = 0$.

3. Om de functiën a_r en φ_r te vinden, gaan we de bewegingsvergelijking opstellen voor een bolvormige vloeistofschil. Daartoe beschouwen we een ring met doorsnede $ABCD = r.d\varepsilon.dr$ (zie bijgaand figuur) en met straal $\varrho = r \cos \varepsilon$. Op de zijden AB en CD ondervindt deze ring volgens onze onderstelling geen wrijving; op de binnenzijde AD ondervindt hij, door wrijving tegen een meer naar binnen gelegen schil, in de richting der beweging een tangentieele kracht F per eenheid van oppervlakte, en op de buitenzijde BC

[1]) Was de beweging van den bol zonder wrijving een samengesteld harmonische, wat het geval zou wezen, wanneer b.v. de bol aan andere schommelende stelsels gekoppeld was, dan zou in geval van wrijving de beweging uit gedempte harmonische schommelingen samengesteld zijn.



een kracht $-(F+\frac{\partial F}{\partial r}dr)$; uitdrukkende dat de arbeid dier krachten bij een kleine wenteling gelijk is aan de toename der bewegingsenergie $\frac{1}{2}mv_r^2$ van den ring, vinden we, als μ de dichtheid der vloeistof voorstelt:

$$F \,.\, 2\pi r \cos\varepsilon \,.\, r d\varepsilon \,.\, r\cos\varepsilon \frac{\partial \alpha_r}{\partial t} - \left(F+\frac{\partial F}{\partial r}dr\right) 2\pi (r+dr,^3 \cos^2\varepsilon \,.\, d\varepsilon \,.\, \frac{\partial \alpha r}{\partial t} =$$

$$= \frac{\partial}{\partial t}(\tfrac{1}{2} m v_r^2) = 2\pi r \cos\varepsilon \,.\, r\, d\varepsilon \,.\, dr \,.\, \mu \,.\, v_r \frac{\partial v_r}{\partial t}$$

of

$$-\frac{\partial F}{\partial r} - \frac{3F}{r} = \mu \frac{\partial v_r}{\partial t} = \mu\, r \cos\varepsilon \frac{\partial^2 \alpha_r}{\partial t^2}.$$

Nu is, volgens de elementaire wetten der inwendige wrijving, de kracht F evenredig met het snelheidsverval in de richting van den straal; hierbij mag echter alleen rekening gehouden worden met het verval, dat een gevolg is van de verandering der hoeksnelheid met r. Dat snelheidsverval is $r\cos\varepsilon \frac{\partial}{\partial r}\left(\frac{\partial \alpha_r}{\partial t}\right)$, zoodat

$$F = -\eta_i r \cos\varepsilon \frac{\partial\omega}{\partial r}, \quad \ldots\ldots\ldots \quad (4)$$

wanneer $\omega = \frac{\partial\alpha_r}{\partial t}$ de hoeksnelheid is van de beschouwde schil en η_i de inwendige wrijvingscoefficient der vloeistof. De bewegingsvergelijking der bolvormige schil kan dus geschreven worden:

$$\frac{\partial^2\omega}{\partial r^2} + \frac{4}{r}\frac{\partial\omega}{\partial r} = \frac{\mu}{\eta_i}\frac{\partial\omega}{\partial t} \quad \ldots\ldots\ldots \quad (5)$$

4. Deze vergelijking bepaalt hoe ω van r afhangt; aangezien zij den hoek ε niet bevat, komt ze overeen met onze onderstelling, dat de schillen als vaste lichamen heen en weer schommelen [1]). Wat betreft de wijze waarop ω van t afhangt, die we reeds in de formule (3) hebben vooropgesteld, het blijkt dat deze ook met (5) vereenigbaar is; substitueert men nl. (3) in (5) en drukt men uit, dat aan de vergelijking (5) op ieder oogenblik voldaan moet zijn (door de coefficienten van *cos* en *sin* nul te stellen), dan krijgt men twee differentiaalvergelijkingen, waarin de tijd niet meer voorkomt en die de functiën a_r en q_r bepalen.

Deze handelwijze is echter zeer omslachtig. Beter is het (3) eerst te brengen in den vorm:

$$a_r = e^{-\delta\frac{t}{T}}\left(x\cos 2\pi\frac{t}{T} + y\sin 2\pi\frac{t}{T}\right), \quad \ldots\ldots \quad (6)$$

waarin x en y nieuwe functiën zijn, die voor $r = R$ resp. a en 0 worden, en bepaald worden door het stelsel van differentiaalvergelijkingen:

$$\left.\begin{aligned} \frac{d^2x}{dr^2} + \frac{4}{r}\frac{dx}{dr} + \frac{\mu}{\eta_i T}(\delta x - 2\pi y) = 0 \\ \frac{d^2y}{dr^2} + \frac{4}{r}\frac{dy}{dr} + \frac{\mu}{\eta_i T}(\delta y + 2\pi x) = 0 \end{aligned}\right\} \quad \ldots\ldots \quad (7)$$

Het allereenvoudigste is evenwel, dat men (6) beschouwt als het reëele deel van een exponentieele functie

$$a_r = u\, e^{kt}, \quad \ldots\ldots\ldots \quad (8)$$

waarin u en k in 't algemeen complex imaginair zijn; dan is (2) het reëele deel van

[1]) Men bedenke, dat daardoor wel de aannemelijkheid, maar niet de noodzakelijkheid van die onderstelling bewezen is; dat de vloeistof werkelijk in concentrische schillen slingert, behoorde dus nog bewezen te worden. Het is bovendien gemakkelijk in te zien, dat met een andere wrijvingswet, waarin b.v. v nog van de snelheid zelve zou afhangen, de onderstelling onaannemelijk zou zijn.

$$a = a\, e^{kt} \quad , \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (8')$$

en u is een functie enkel van r, die voor $r = R$ de waarde a verkrijgt. Stelt men

$$k = k' + k''\, i \quad (i = \sqrt{-1}) \, , \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (9)$$

dan volgt uit de identificatie van (6) met het reëele deel van (8), dat

$$k' = -\frac{\delta}{T} \qquad \text{en} \qquad k'' = \frac{2\pi}{T} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (9')$$

Nu is de werkelijke hoeksnelheid ω het reëele deel van de imaginaire grootheid

$$\omega = k\, u\, e^{kt} , \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (10)$$

waarin de functie u voldoet aan de vergelijking

$$\frac{d^2u}{dr^2} + \frac{4}{r}\frac{du}{dr} = \frac{\mu}{\eta}\, k\, u \, , \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (11)$$

die men verkrijgt door (10) in (5) te substitueeren. [1])

5. De algemeene oplossing van (11) is, zooals bekend

$$u = \frac{1}{r^3}\left[Ae^{-br}(br + 1) + Be^{br}(br - 1)\right] ,$$

of

$$u = \frac{1}{r^3}\left[Pe^{-b(r-R)}(br + 1) + Qe^{b(r-R)}(br - 1)\right] , \quad . \quad . \quad (12)$$

waarbij

---

[1]) De vergelijking (10) stelt slechts een bijzondere oplossing voor van de vergelijking (5). De bewegingstoestand, dien ze voorstelt, is dus wel mogelijk, maar is niet noodzakelijk degene die in werkelijkheid bestaat. Dat we alleen die oplossing beschouwen, heeft zijn grond daarin, dat we onderstellen dat de bol geen gedwongen schommelingen uitvoert. In 't geval van een samengestelde harmonische beweging zou ω uit verscheidene termen bestaan, ieder met een eigen k, en waarvan de u's aan even zooveel vergelijkingen (11) zouden voldoen.

Het is verder duidelijk, dat die toestand niet van den beginne af aan verwezenlijkt kan zijn, maar zich eerst na theoretisch oneindig langen tijd kan instellen, zoodat ook de beweging van den bol niet van het oogenblik af, waarop zij aanvangt, aan de formule (2) beantwoordt. Uit de proeven blijkt echter, dat dit reeds na betrekkelijk korten tijd (enkele minuten) het geval is (d.w.z. beel spoedig zijn T en δ constant), wat mathematisch aldus uitgedrukt kan worden, dat de beschouwde bewegingstoestand er een is, waartoe de werkelijke bewegingstoestand asymptotisch nadert, en wel in 't algemeen zoo snel, dat reeds na betrekkelijk korten tijd de afwijkingen der werkelijke beweging van de asymptotische binnen de grenzen der waarnemingsfouten vallen. Welke van den aanvang af de werkelijke beweging is, is een vraag, die door een afzonderlijk theoretisch en experimenteel onderzoek uitgemaakt zou moeten worden, maar die voor ons doel geen belang heeft.

$$b = \sqrt{\frac{\mu}{\eta}}\, k\,; \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (13)$$

A, B, P en Q, zijn complexe constanten, die door de grensvoorwaarden worden bepaald.

In de eerste plaats is, voor $r = R$, $u = a$, dus

$$P(bR + 1) + Q(bR - 1) = aR^3 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (14)$$

Is verder de vloeistof onbegrensd, of kan ze praktisch als onbegrensd worden beschouwd, dan is $u = 0$ voor $r = \infty$, wat vereischt $Q = 0$ (tenzij b zuiver imaginair was, dus k reëel, in welk geval de beweging aperiodisch zou zijn, wat we hier niet onderstellen), en dan is

$$u = a\frac{R^3}{r^3}\frac{br+1}{bR+1}e^{-b(r-R)} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (15)$$

Is daarentegen de vloeistof begrensd, en wel door een stilstaand bolvormig oppervlak met straal R', dan is steeds $u = 0$ voor $r = R'$ (alweer wanneer we onderstellen dat de vloeistof aan dat oppervlak blijft kleven), zoodat

$$Pe^{-b(R'-R)}(bR' + 1) + Qe^{b(R'-R)}(bR' - 1) = 0\,; \quad . \quad . \quad (16)$$

men heeft dan

$$P = \frac{aR^3(bR'-1)e^{b(R'-R)}}{D}\,, \quad Q = -\frac{aR^3(bR'+1)e^{-b(R'-R)}}{D}\,, \quad (17)$$

met

$$D = (bR + 1)(bR' - 1)e^{b(R'-R)} - (bR - 1)(bR' + 1)e^{-b(R'-R)}, \quad (17')$$

zoodat

$$u = \frac{aR^3}{Dr^3}[(br + 1)(bR' - 1)e^{b(R'-r)} - (br - 1)(bR' + 1)e^{-b(R'-r)}] \quad (17'')$$

6. Stelt men

$$\sqrt{k} = \pm(\gamma' + \gamma''i)$$

dan is

$$\gamma'^2 - \gamma''^2 = k' \quad \text{en} \quad 2\gamma'\gamma'' = k'',$$

en dus, omdat γ' en γ'' uit den aard der zaak reëele grootheden voorstellen:

$$\left.\begin{aligned} \gamma' &= \sqrt{\tfrac{1}{2}k' + \tfrac{1}{2}\sqrt{k'^2 + k''^2}} = \sqrt{\frac{-\sigma + \sqrt{\sigma^2 + 4\pi^2}}{2T}} \\ \gamma'' &= \sqrt{-\tfrac{1}{2}k' + \tfrac{1}{2}\sqrt{k'^2 + k''^2}} = \sqrt{\frac{\sigma + \sqrt{\sigma^2 + 4\pi^2}}{2T}} \end{aligned}\right\} \quad . \quad (18)$$

Meestal worden de proeven in zoodanige omstandigheden genomen, dat σ een klein getal is, van de orde 0,1; is dit het geval, dan

kunnen de formules (18) in reeksen worden ontwikkeld naar de opklimmende machten van $\chi = \frac{\delta}{2\pi}$, en men vindt

$$\left.\begin{aligned} \gamma' &= \sqrt{\frac{\pi}{T}}\left(1 - \tfrac{1}{2}\chi + \tfrac{1}{8}\chi^2 + \ldots\right) \\ \gamma'' &= \sqrt{\frac{\pi}{T}}\left(1 + \tfrac{1}{2}\chi + \tfrac{1}{8}\chi^2 + \ldots\right) \end{aligned}\right\}, \quad \ldots \quad (19)$$

zoodat

$$b = \sqrt{\frac{\pi\mu}{\eta T}}\left[(1+i) - (1-i)\frac{\chi}{2} + (1+i)\frac{\chi^2}{8} + \ldots\right]. \quad (20)$$

7. Volgens (1) kan het reëele deel van (8) in 't algemeen geschreven worden in den vorm:

$$\begin{aligned} a_r = {} & e^{k'r-b'r}\left[X_1 \cos\left(k''t - b''r\right) + Y_1 \sin\left(k''t - b''r\right)\right] \\ & + e^{k'r+b'r}\left[X_2 \cos\left(k''t + b''r\right) + Y_2 \sin\left(k''t + b''r\right)\right], \quad \ldots \quad (21) \end{aligned}$$

waarin X_1, X_2, Y_1 en Y_2 weer functiën zijn van r, maar nu reëele. In dien vorm ziet men, dat de beweging in de vloeistof het gevolg is der voortplanting van twee golfbewegingen, de eene van den schommelenden bol af, de andere naar den bol toe; schrijft men $k''t \pm b''r$ in den vorm $\frac{2\pi}{T}\left(t \pm \frac{r}{V}\right)$, dan blijkt dat die voortplanting geschiedt met een snelheid

$$V = \frac{k''}{b''} = \frac{2\pi}{b''T}; \quad \ldots \quad (22)$$

behalve van de soortelijke eigenschappen van de vloeistof, hangt die snelheid dus nog af van den schommeltijd van den bol. De golflengte is $\lambda = \frac{2\pi}{b''}$.

Voor zeer kleine δ is, volgens (19'),

$$V = 2\sqrt{\frac{\pi\eta}{\mu T}} \quad \text{en} \quad \lambda = 2\sqrt{\frac{\pi\eta T}{\mu}}. \quad \ldots \quad (22')$$

Is de vloeistof (praktisch) onbegrensd, dan hebben we slechts met de eerste dezer twee golfbewegingen te maken; is echter de vloeistof begrensd, dan wordt de golfbeweging, die van den schommelenden bol uitgaat, op den vasten grenswand teruggekaatst, en wel zóó dat de phase van teeken verandert, waardoor de amplitude u aan den wand nul wordt.

Bovendien ondergaan de golven bij de voortplanting een demping, zóó dat over een afstand 1, afgezien van de algebraïsche verander-

lijkheid met r, de amplitude wordt gereduceerd in de verhouding $\Delta : 1$, waarbij $\Delta = e^{-br}$.

Bij kleine waarde van δ neemt, volgens (20), die demping toe, naarmate T kleiner wordt, en bij voldoend kleine waarde van T kan het gebeuren, dat een zelfs tamelijk eng begrensde vloeistof praktisch onbegrensd is, omdat de van den bol uitgaande beweging zoo goed als geheel gedempt is, vóór dat ze aan de buitenste grens van de vloeistof komt; we komen daar verder op terug (§ 12).

8. We kunnen nu uit de soortelijke eigenschappen van de vloeistof (wrijvingscoëfficient η en dichtheid μ) den schommeltijd en het logarithmische decrement berekenen van de gedempte schommelingen van den bol. De bewegingsvergelijking van den schommelenden bol is:

$$K\frac{d^2\alpha}{dt^2} - C + M\alpha = 0,^{1}) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (23)$$

waarin C, het moment der wrijvingskrachten, gelijk is aan (zie § 3)

$$C = -\int_{-\frac{\pi}{2}}^{+\frac{\pi}{2}} F \,.\, 2\pi R^3 \cos^2\varepsilon \, d\varepsilon = \tfrac{8}{3}\pi R^4 \eta \left(\frac{\partial\omega}{\partial r}\right)_{R'} \quad . \quad . \quad (23')$$

Nu is, volgens (10) en (12),

$$\frac{\partial\omega}{\partial r} = -\frac{ke^{kt}}{R^4}\left[P(b^2r^2+3br+3)\,e^{-br-R} - Q(b^2r^2-3br+3)\,e^{br-R}\right],$$

dus

$$\left(\frac{\partial\omega}{\partial r}\right)_R = -\frac{ke^{kt}}{R^4}\left[P(b^2R^2+3bR+3) - Q(b^2R^2-3bR+3)\right] =$$

$$= -\frac{1}{aR^4}\left[P(b^2R^2+3bR+3) - Q(b^2R^2-3bR+3)\right]\frac{d\alpha}{dt},$$

zoodat in het geval van een gedempte harmonische beweging geschreven kan worden:

$$K\frac{d^2\alpha}{dt^2} + L\frac{d\alpha}{dt} + M\alpha = 0,^{2}) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (24)$$

waarin

---

[1]) Hier wordt nog eens uitgedrukt, dat de bol vrij schommelt.

[2]) In 't geval van een niet zuiver harmonische gedempte beweging bestaat de evenredigheid van C met $\frac{d\alpha}{dt}$ niet meer. Hoe dan in 't algemeen C van de beweging afhangt, is, voor zoover ik weet, niet te zeggen, zoodat een algemeene differentiaalvergelijking voor waarschijnlijk wel niet op te stellen zal zijn.

$$L=\frac{8}{3}\frac{\pi R^3\eta}{D}[(b^2R^2+3bR+3)(bR'-1)e^{b(R'-R)}+(b^2R^2-3bR+3)(bR'+1)e^{-b(R'-R)}], \quad (24')$$

D zijnde de uitdrukking (17'). L is weer een complexe grootheid [1]).

Is de vloeistof (praktisch) onbegrensd en de beweging periodisch (d. w. z. $Q=0$), dan is eenvoudig

$$L=\frac{8}{3}\pi R^3\eta\,\frac{b^2R^2+3bR+3}{bR+1} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (25)$$

9. De uitdrukking (8') voldoet werkelijk aan de vergelijking (24), als k voldoet aan de vergelijking:

$$Kk^2+Lk+M=0 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (26)$$

Stelt men weer $L=L'+L''i$, dan komt

$$K(k'^2-k''^2)+L'k'-L''k''+M=0 \text{ en } 2Kk'k''+L'k''+L''k'=0, \quad (26')$$

of, volgens (9') en (1),

$$\sigma^2-4\pi^2-\sigma\frac{L'T}{K}-2\pi\frac{L''T}{K}+4\pi^2\frac{T^2}{T_0^2}=0 \text{ en } 4\pi\sigma=2\pi\frac{L'T}{K}-\sigma\frac{L''T}{K} \quad (27)$$

Dit zijn dus de vergelijkingen, die k' en k'', dus σ en T, in gegeven experimenteele omstandigheden bepalen; omgekeerd stellen ze ons in staat de waarden van L' en L'' uit de experimenteel bepaalde T en σ af te leiden, en daaruit met behulp van (24') η te berekenen.

Uit (27) volgt:

$$\frac{L'}{K}=\frac{\sigma}{T}\left[\frac{T^2}{T_0^2}\frac{4\pi^2}{4\pi^2+\sigma^2}+1\right], \quad \frac{L''}{K}=\frac{2\pi}{T}\left[\frac{T^2}{T_0^2}\frac{4\pi^2}{4\pi^2+\sigma^2}-1\right]. \quad (28)$$

Is σ een klein getal, alsook $\psi=\frac{T-T_0}{T_0}$ (zooals meestal ook het geval is), dan kan men schrijven:

$$\left.\begin{aligned}\frac{L'}{K}&=\frac{2\sigma}{T}[1+\psi+\tfrac{1}{2}(\psi^2-\chi^2)+\ldots]=\frac{2\sigma}{T_0}[1+\tfrac{1}{2}(\psi^2-\chi^2)+\ldots]\\ \frac{L''}{K}&=\frac{4\pi}{T}\,y\left[1+\frac{\psi^2-\chi^2}{\psi}+\ldots\right]=\frac{4\pi}{T_0}\psi\left[1-\frac{\psi^2+\chi^2}{2\psi}+\ldots\right]\end{aligned}\right\} . \quad (28')$$

10. Doordat we steeds met complexe grootheden hebben gewerkt,

[1]) Dit heeft de volgende beteekenis. De werkelijke hoek $\varkappa$ voldoet aan de vergelijking (23), waarin alles reëel is, zelfs C, het moment der wrijvingskrachten, dat bepaald wordt door de formule (23'), waarin ω nog reëel is. Voert men echter een complexen hoek α in, waarvan de werkelijke $\varkappa$ het reëele deel is, dan is C het reëele deel van (23'), waarin ω als complex moet worden beschouwd, en dat is ook het reëele deel van een uitdrukking $L\frac{d\alpha}{dt}$, waarin L dan eveneens een complexe grootheid is.

merken we hier niets van die schijnbare vermeerdering van het traagheidsmoment, die gewoonlijk in deze soort van vraagstukken voorkomt. Die treedt alleen op wanneer men uit de vergelijking (24) het reële deel haalt. Dit reëele deel is nl.

$$K\frac{d^2\alpha'}{dt^2} + L'\frac{d\alpha'}{dt} - L''\frac{d\alpha''}{dt} + M\alpha' = 0 \ , \quad . \ . \ (29)$$

wanneer we $\alpha = \alpha' + \alpha''i$ stellen; en nu vindt men gemakkelijk dat volgens (8')

$$\frac{d\alpha''}{dt} = -\frac{1}{k''}\frac{d^2\alpha'}{dt^2} + \frac{k'}{k''}\frac{d\alpha'}{dt},$$

zoodat

$$\left(K + \frac{L''}{k''}\right)\frac{d^2\alpha'}{dt^2} + \left(L' - L''\frac{k'}{k''}\right)\frac{d\alpha'}{dt} + M\alpha' = 0, \ . \ . \ . \ (29')$$

hetgeen een schijnbare vermeerdering beteekent van het traagheidsmoment met het bedrag $K' = \frac{L''}{k''}$. [1])

Substitueert men in (29) de uitdrukking (2) en drukt men weer uit dat voor alle waarden van t aan die vergelijking moet worden voldaan, d. w. z. stelt men de coefficienten van *cos* en *sin* gelijk nul, dan vindt men de vergelijkingen (26') terug.

11. Het splitsen van de algemeene uitdrukking (24') in een rëeel en een imaginair gedeelte is een lastige bewerking, die geen nut oplevert; de algemeene uitdrukkingen voor L' en L'' zijn zóó ingewikkeld, dat ze voor een berekening van η uit de waargenomen T en δ, met behulp van de vergelijkingen (28), vrijwel ongeschikt zijn. Het is dan ook alleen in vereenvoudigende omstandigheden, dat de bepaling van η, door waarneming der schommelingen van een bol, praktisch uitvoerbaar is. Nu wordt alles veel eenvoudiger wanneer de vloeistof als onbegrensd beschouwd mag worden, want uit (25), dat ook geschreven kan worden:

$$L = \tfrac{8}{3}\pi R^3\eta\left(bR + 2 + \frac{1}{bR+1}\right),$$

---

[1]) Uit (29') volgt nog, dat ook in het geval van wrijving in een vloeistof de bekende betrekking

$$\frac{T^2 - T_0^2}{T_0^2} = \frac{\delta^2}{4\pi^2}$$

bestaat, alleen moet onder T_0 verstaan worden de fictieve schommeltijd:

$$T_0 = 2\pi\sqrt{\frac{K+K'}{M}}.$$

volgt in dat geval:

$$\left.\begin{aligned} L' &= \tfrac{8}{3}\pi R^3\eta_l\left(b'R+2+\frac{b'R+1}{(b'R+1)^2+b''^2R^2}\right)\\ L'' &= \tfrac{8}{3}\pi R^4 b''\eta_l\left(1-\frac{1}{(b'R+1)^2+b''^2R^2}\right)\end{aligned}\right\}\ ^{1})\quad .\quad .\quad (30)$$

Overigens, als de vloeistof ten minste bij benadering als onbegrensd kan worden beschouwd, kan (24') in den vorm van een reeks worden ontwikkeld. Daartoe schrijven we eerst:

$$L=\tfrac{8}{3}\pi R^3\eta_l\cdot\frac{b^2R^2+3bR+3}{bR+1}\cdot\frac{1+\dfrac{b^2R^2-3bR+3}{b^2R^2+3bR+3}\cdot\dfrac{bR'+1}{bR'-1}\cdot e^{-2b(R'-R)}}{1-\dfrac{bR-1}{bR+1}\cdot\dfrac{bR'+1}{bR'-1}\cdot e^{-2b(R'-R)}}\qquad(24'')$$

en, als nu $e^{-2b(R'-R)}$ klein genoeg is[2]), dan geldt de formule (25) nog in eerste benadering; men kan, zoo noodig, daar nog aan toevoegen een eersten correctieterm:

$$L_1=\tfrac{16}{3}\pi R^6 b^3\eta_l\frac{bR'-1}{(bR'+1)(bR+1)^2}e^{-2b(R'-R)},\quad .\quad .\quad .\quad (31)$$

---

[1]) Vervangt men k (k_1) door de toegevoegd complexe grootheid k_2, dan is het duidelijk, dat het reëele deel van z en ook dat van z_r daardoor niet veranderen (b_1 en b_2 zijn immers ook toegevoegd complex), zoodat men volkomen dezelfde uitkomsten moet krijgen, in 't bijzonder dezelfde vergelijkingen (30).

Dit is dan ook het geval, omdat, zooals men gemakkelijk inziet, L_1 en L_2 volgens (24') ook toegevoegd complex zijn.

We hadden zelfs in 't algemeen de gedempte harmonische schommeling kunnen voorstellen door het reëele deel van

$$\alpha=\alpha_1+\alpha_2=a_1e^{k_1t}+a_2e^{k_2t}.$$

Dan hadden we gekregen

$$\omega=k_1u_1e^{k_1t}+k_2u_2e^{k_2t},$$

en gevonden dat z moet voldoen aan:

$$K\frac{d^2\alpha}{dt^2}+L_1\frac{d\alpha_1}{dt}+L_2\frac{d\alpha_2}{dt}+M\alpha=0.$$

wat wegens $L'_2=L'_1$ en $L''_2=-L''_1$ ook geschreven kan worden

$$K\frac{d^2\alpha'}{dt^2}+L'_1\frac{d\alpha'}{dt}-L''_1\frac{d(\alpha''_1-\alpha''_2)}{dt}+M\alpha'=0.$$

Door $a_1=a_2$ te stellen maakt men dan z reëel (form. 2).

[2]) De coëfficienten van dien factor in (24'') kunnen in dit geval niet oneindig groot worden; ze zijn integendeel nagenoeg gelijk 1.

waarvan de waarde vrij gemakkelijk berekend kan worden, zoodra een benaderde waarde van η is gevonden.

12. Het is het geval, waarin de vloeistof bij benadering althans als onbegrensd mag worden beschouwd, dat we ons voorstellen in onze proeven te verwezenlijken; bovendien zullen we maken dat δ klein is. Het is gemakkelijk na te gaan aan welke voorwaarden deze vereenvoudigingen gebonden zijn.

Het is nl. noodig dat de factor $e^{b'(R'-R)}$ zulk een hooge waarde verkrijgt, dat de termen, die dezen factor bevatten, in voldoende mate overwegen; dit vereischt echter niet een bijzonder hooge waarde van b', want, is b.v. $R'-R=1$, d. w. z. is de afstand van de twee boloppervlakken slechts 1 c.M. (en dit zal bij onze proeven het geval zijn), dan is toch reeds, voor $b'=10$, $e^{b(R'-R)}=10000$ ongeveer. Nu is voor water, in C. G. S.-eenheden, $\eta=0{,}01$ en $\mu=1$, zoodat reeds met $T=3$, dus met een schommeltijd van 3 sec., de waarde $b'=10$ is bereikt, en dus in hooge mate aan de gewenschte voorwaarde wordt voldaan, dat de golfbeweging, die van den schommelenden bol uitgaat, praktisch geheel gedempt op het buitenste boloppervlak aankomt (zie § 7). Neemt men bovendien in aanmerking, dat de schommelende bol slechts daardoor van den buitenwand invloed ondervindt, dat die buitenwand de golven op den schommelenden bol terugkaatst, en dat die terugkeerende golven onderweg weer demping ondervinden, dan is het duidelijk, dat de demping op den weg van den binnensten bol tot den buitensten niet eens zoo volmaakt behoeft te wezen, om de vloeistof toch praktisch als onbegrensd te mogen beschouwen.

Dit wordt ook uitgedrukt in de formules (24″) en (31). Praktisch is (24″) identiek met (25), of is $L_1=0$, wanneer $e^{-2b'(R'-R)}$ klein genoeg is, d.w.z. de demping over een afstand $2(R'-R)$ groot genoeg; en om nu b.v. te verkrijgen dat $e^{-2b'(R'-R)}=\frac{1}{1000}$ bij $R'-R=1$, is reeds $b'=3$ ongeveer voldoende, hetgeen voor water nog het geval zou zijn bij $T=30$. Nu is een eenigszins groote schommeltijd, zooals deze, voordeelig voor de aflezingen, waaruit het logarithmische decrement moet worden bepaald; we stellen ons dan ook voor een schommeltijd van die grootte ongeveer te verwezenlijken.

Met $R'-R=1$ en $T=30$ zou dus met water de vloeistof reeds bij benadering als onbegrensd beschouwd mogen worden. Maar uit (20) blijkt nog dat bij gegeven schommeltijd de b' en b'' des te grooter uitvallen, dus ook de omstandigheden des te gunstiger zijn, naarmate de verhouding $\frac{\eta}{\mu}$ kleiner is; voor zeer beweegbare vloeistoffen, als ether en benzol, zouden ze dus nog gunstiger zijn dan

voor water, en, blijkens de reeds bekende gegevens, voor vloeibaar gemaakte gassen nog het gunstigst van al. De schommelingsmethode schijnt dus voor een wrijvingsbepaling van vloeibare gassen wel bijzonder geschikt. [1])

13. Met het oog op onze proeven kwam het ons gewenscht voor, eenige voorstelling te hebben omtrent de grootte der inwendige wrijving van vloeibare waterstof, b.v. bij het kookpunt; een schatting daarvan kan worden gemaakt door toepassing van de wet der overeenstemmende toestanden. KAMERLINGH ONNES [2]) heeft namelijk aangetoond, dat voor twee verschillende stoffen, die aan die wet voldoen, bij overeenstemmende temperaturen de uitdrukkingen

$$\eta \sqrt[6]{\frac{T_k}{p_k^4 M^3}},$$

waarin T_k en p_k de kritische temperatuur en druk zijn en M het moleculair gewicht, dezelfde waarde moeten hebben. We kunnen dus, door toepassing van die wet, die althans bij benadering geldig zal zijn, η voor waterstof berekenen, door vergelijking met een stof waarvan de inwendige wrijving over een vrij groot temperatuurgebied bekend is, b.v. met chloormethyl volgens de bepalingen van DE HAAS [3]). Nu is voor chloormethyl $T_k = 416$, $p_k = 66$ (in atm.), $M = 50$, dus $\sqrt[6]{\frac{T_k}{p_k^4 M^3}} = 0{,}024$; voor waterstof is $T_k = 31$, $p_k = 11$, $M = 2$, dus $\sqrt[6]{\frac{T_k}{p_k^4 M^3}} = 0{,}40$. Het kookpunt van waterstof is 20° K.; de daarmede overeenstemmende temperatuur voor chloormethyl is $20 \times \frac{416}{31} = 268°$ K. of ongeveer 0° C.; bij die temperatuur is η voor chloormethyl 0,0022; men heeft dus, voor waterstof bij 20° K.: $0{,}40\,\eta = 0{,}024 \,.\, 0{,}0022$, dus $\eta = 0{,}00013$. En aangezien bij die

[1]) Daarentegen, bij de proeven van ZEMPLÉN (Ann. d. Phys., 19, 783, 1906) omtrent de inwendige wrijving van lucht, waarbij gebruik werd gemaakt van concentrische bollen van 5 en 6 cM. straal, is aan de voorwaarde van bijna volledige demping der teruggekaatste golf niet eens bij benadering voldaan; met $\nu = 0{,}0002$, $\mu = 0{,}00012$ en $T = 30$ vindt men nl. $b' = 0{,}8$, dus $e^{-2b'(R'-R)} = \frac{1}{4}$ ong. De demping is hier dus zoo zwak, dat men met den eersten correctieterm (31) niet kan volstaan, zoodat we van een berekening van ZEMPLÉN's proeven met behulp van onze formules, waaraan we hadden gedacht, hebben moeten afzien.

[2]) Comm. phys. Lab. Leiden, n°. 12, p. 9.

[3]) Comm. phys. Lab. Leiden, n°. 12, p. 1.

temperatuur de dichtheid der vloeibare waterstof ongeveer 0,071 [1]) is, is $\frac{\eta}{\mu} = 0{,}0018$.

14. Bij dit alles onderstellen we dat de schommelingen van den bol slechts zwak gedempt zijn; nu is dit een voorwaarde waaraan men in ieder geval kan voldoen, onafhankelijk van de soortelijke eigenschappen der vloeistof. Want, zelfs wanneer L' een hooge waarde heeft, kan men het logarithmische decrement volgens formule (28) zoo klein maken als men wil, door aan het schommelende systeem een groot traagheidsmoment K te geven; en dat heeft niet noodzakelijk een overeenkomstige vergrooting van den schommeltijd ten gevolge, omdat men ook nog over het draaiingskoppel M beschikt.

Men ziet bovendien gemakkelijk in, dat juist voor stoffen met kleine waarde van $\frac{\eta}{\mu}$ de omstandigheden alweer het geschiktst moeten zijn: volgens (28) en (30) is het juist bij die stoffen dat in overigens gelijke omstandigheden de schommelingen van den bol het zwakst gedempt zullen zijn.

15. Geldt de formule (25), dan kan de berekening van η, wanneer μ, R, K, T_0, T en σ uit de proef bekend zijn, op vrij eenvoudige wijze geschieden. Men begint met L' en L'' te berekenen met behulp van de formules (28) of eventueel (28′). Dan kan men verder, wanneer men reeds een matig benaderde waarde van η kent, met behulp van (20) een eerste benadering vinden voor b' en b'', en daarmede in 't algemeen een voldoend nauwkeurige waarde berekenen voor de termen $p = \frac{b'R+1}{(b'R+1)^2+b''^2R^2}$ en $q = \frac{1}{(b'R+1)^2+b''^2R^2}$ (zie formules (30)). Dan blijft alleen nog over de volgende vierkantsvergelijking in $\sqrt{\eta}$ op te lossen:

$$(2+p)\,\eta + \gamma' R \sqrt{\mu\eta} = \frac{3L'}{8\pi R^3} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (a)$$

Men kan ook de formule

$$\sqrt{\eta} = \frac{3L''}{8\pi R^4 \gamma' \sqrt{\mu}(1-q)} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (b)$$

gebruiken, maar in 't algemeen zal deze voor η wel een veel minder nauwkeurige waarde opleveren, wegens de geringere nauwkeurigheid

[1]) Comm. phys. Lab. Leiden, n°. 137*d*.

waarmede $\psi = \frac{T-T_0}{T_0}$ wordt bepaald, vergeleken bij δ. Wij zullen dan ook eerder de vergelijking (b) als een soort verificatie beschouwen; maar zij kan ook uitstekend dienst doen om een eerste benaderde waarde voor η op te leveren, indien er nog geen bekend mocht zijn; dan is het zelfs voldoende q t. o. v. 1 te verwaarloozen.

16. Als voorbeeld van een berekening deel ik hier mede de uitkomsten van een voorloopige proef, door den heer Ch. Nicaise genomen in water van 20° C. Een geelkoperen bol, met een straal van 1,927 c.M., en wegende 250,8 gr., was unifilair opgehangen aan een draad van fosforbrons, zóó dat hij in lucht een schommeltijd had van 12,05 sec.; in een wijd vat met zuiver water gedompeld, had de bol een schommeltijd van 12,24 sec., terwijl de amplitude der schommelingen per schommeltijd afnam in een constante verhouding, waarvan de natuurlijke logarithme 0,1145 was (eerst bij veel nauwere vaten werd dit bedrag grooter, zoodat de vloeistof praktisch als onbegrensd mocht worden beschouwd). Men had dus bij die proef $R = 1{,}927$, $K = 372{,}5$, $T_0 = 12{,}05$ (eigenlijk had die schommeltijd in het luchtledige bepaald moeten worden, maar binnen de grenzen der waarnemingsfouten maakt dat hier zeker geen verschil), $T = 12{,}24$, $\delta = 0{,}1145$ (vrij van inwendige wrijving van den draad [1]), en $\mu = 0{,}998$.

Daaruit volgt, dat $\frac{\delta}{4\pi} = 0{,}0091$ en $\psi = \frac{T-T_0}{T_0} = 0{,}016$, zoodat binnen de grenzen der waarnemingsfouten

$$L' = \frac{2\delta K}{T_0} = 7{,}08 \quad , \quad L'' = \frac{4\pi\psi K}{T_0} = 6 .$$

Een eerste benadering, met $\eta = 0{,}01$, geeft $b' = b'' = \sqrt{\frac{\pi\mu}{\eta T}} = 5$, dus $b'R = b''R = 10$, zoodat $\rho = 0{,}05$, $q = 0{,}004$. De wrijvingscoefficient wordt dus bepaald door

$$2{,}05\eta + 0{,}966\sqrt{\eta} = 0{,}1181,$$

waaruit

$$\eta_{20} = 0{,}01014,$$

wat zeer goed met de bestaande gegevens overeenkomt. De verge-

[1]) Waargenomen werd $\delta = 0{,}1148$, in lucht was $\delta = 0{,}0011$, en daarvan komt, volgens een berekening van L' met $\nu = 0{,}0002$ en $\mu = 0{,}0012$, 0,0008 op rekening van de wrijving in de lucht, zoodat nog 0,0003 voor de inwendige wrijving van den draad overblijft.

lijking met L'' geeft als zeer onaanwkeurige verificatie $\eta_i = 0{,}010$.

17. De formules worden nog veel eenvoudiger, als $b'R$ en $b''R$ groote getallen zijn (van de orde 1000 b.v.); dan heeft men nl.:

$$u = a\frac{R^2}{r^2}e^{-b'(r-R)} \quad , \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (32)$$

$$L' = \tfrac{8}{3}\pi R^4 b'\eta_i \quad , \quad L'' = \tfrac{8}{3}\pi R^4 b''\eta_i . \quad . \quad . \quad (33)$$

Is σ bovendien klein, dan geeft dit, in eerste benadering,

$$L' = L'' = \tfrac{8}{3}\pi R^4 \sqrt{\frac{\pi\mu\eta_i}{T}} , \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (34)$$

waaruit, volgens (28')

$$\sigma = \tfrac{4}{3}\frac{\pi R^4}{K}\sqrt{\pi\mu\eta_i T_0} \quad , \quad \frac{T-T_0}{T_0} = \frac{\sigma}{2\pi} . \quad . \quad . \quad . \quad (35)$$

Dit uiterste geval, dat door KIRCHHOFF wordt behandeld in zijn Vorlesungen über mathematische Physik, N°. 26, wordt verwezenlijkt wanneer $\frac{\eta_i T}{\mu R^2}$ een zeer klein getal is [1]). In dat geval zou men verkeeren, wanneer men in een vloeistof met kleine verhouding $\frac{\eta_i}{\mu}$ (een vloeibaar gas b.v.) een grooten bol snel liet schommelen; stellen we b.v. $\frac{\eta_i}{\mu} = 0{,}001$, dan zou, om $b'R = 1000$ te krijgen met $R = 10$, $T = 0{,}3$ moeten wezen. Het minder praktische van de omstandigheden nog daargelaten, is het zeer de vraag, of bij de betrekkelijk groote snelheden, die bij zulk een snelle schommeling zouden optreden, de voorgaande beschouwingen nog geldig zouden zijn. Het komt me dus voor dat dit uiterste geval geen experimenteel physisch belang oplevert.

Wanneer $b'R$ en $b''R$ slechts matig groote getallen zijn, kan men L' en L'' ontwikkelen naar de opklimmende machten van $\frac{1}{b'R}$ en $\frac{1}{b''R}$; maakt men bovendien nog gebruik van de ontwikkelingen (20) en (28'), dan krijgt men, door de reeksen op een bepaald

[1]) KIRCHHOFF onderstelt dat ϵ zeer klein is, wat natuurlijk beteekent: in overigens gewone omstandigheden, want absoluut genomen heeft het geen zin een grootheid, die niet dimensieloos is, zeer klein te onderstellen; dat hangt immers van de keuze der eenheden af. Overigens behoeft de vloeistof niet noodzakelijk een zeer geringe wrijving te hebben, opdat dit eenvoudige geval verwezenlijkt zou zijn; een geringe wrijving zou zelfs nadeelig zijn, indien ze met een geringe dichtheid gepaard ging, zooals bij gassen het geval is. Voor lucht b.v. is $\frac{\eta_i}{\mu}$ ongeveer 0,2, dus veel grooter dan voor water, niettegenstaande veel kleiner is (zie § 12, noot).

punt af te breken, formules zooals die van LAMPE [1]), KLEMENCIC [1]), BOLTZMANN [2]) en KÖNIG [1]).

18. Het tegenovergestelde uiterste geval is dat, waarin bR en $b(R'-R)$ zeer kleine getallen zijn; dan mag natuurlijk R' niet oneindig groot wezen, d. w. z. de vloeistof moet begrensd zijn. Bij gewone afmetingen van de bollen en gebruikelijke schommeltijden zou dit geval verwezenlijkt zijn met vloeistoffen met zeer sterke inwendige wrijving; voor gewone vloeistoffen zou de schommeltijd onpraktisch groot moeten zijn.

In dat geval vindt men uit (24′)

$$L = L' = 8\pi R^3 \eta \frac{R'^3}{R'^3 - R^3}, \quad \text{en} \quad L'' = 0 \ , \ . \ . \ . \quad (36)$$

zoodat $$\delta = \frac{4\pi}{K} \frac{R'^3 R^3}{R'^3 - R^3} \eta T \quad \text{en} \quad \frac{T^2 - T_0^2}{T_0^2} = \frac{\delta^2}{4\pi^2} . \ . \ . \ . \quad (37)$$

Aangezien uit (22) volgt

$$b''R = \frac{2\pi R}{VT} = \frac{2\pi R}{\lambda} \ , \ . \ . \ . \ . \ . \ . \ . \quad (38)$$

λ zijnde de golflengte in de vloeistof, is dus de physische beteekenis der vereenvoudigende onderstelling deze, dat de stralen R en R' klein zijn t.o.v. die golflengte. In dat geval schommelen alle bolvormige schillen in de vloeistof vrijwel met dezelfde phase [3]) (φ_r en y zijn praktisch nul, zoodat u reëel wordt; dan is $u = x$ (§ 4), en de verg. (11) reduceert zich tot de eerste verg. (7)); meteen is dan ongeveer $e^{-b'(R'-R)} = e^{b'(R'-R)} = 1$, d.w.z. de golven planten zich voort zonder onderweg merkbaar gedempt te worden. Men vindt dan

[1]) loc. cit.

[2]) Zie LAMPE, Wien. Ber. II. 93, 291, 1886. Voor nauwkeurige berekeningen zijn die formules meestal weinig geschikt, omdat men niet met een klein aantal termen kan volstaan; dit is b.v. het geval bij de proeven van KÖNIG, die veel eenvoudiger en nauwkeuriger op de wijze van § 15 uitgerekend worden, dan zooals KÖNIG het zelf heeft gedaan. Uit een der proeven van KÖNIG (de laatste met bol N°. 3) bereken ik b.v. voor water van 15° $\nu = 0{,}01103$, terwijl KÖNIG zelf 0,01140 vindt.

[3]) Deze vereenvoudiging heeft ZEMPLÉN (Ann. d. Phys. 19, 783, 1906) ten grondslag gelegd aan de afleiding der formules, die moesten dienen voor de berekening der uitkomsten zijner proeven; alleen heeft hij daarbij over het hoofd gezien, dat in dat geval zijn coëfficient m (onze factor b'') zeer klein is, en dus $\cos m(R-r)$ en $\sin m(R-r)$ te ontwikkelen zijn naar de machten van $m(R-r)$; deze ontwikkeling uitvoerende, leidt men uit zijne formule (14) onze formule (39) af. (hierbij wil ik even opmerken dat er een foutje is in die formule (14); de termen m^2Rr^2 en $m^2Rr_2^2$ moeten resp. zijn m^2Rr en m^2Rr_2). Overigens is bij ZEMPLÉN's proeven de onderstelde vereenvoudiging niet van toepassing, want bij die proeven is $\lambda = 9$, dus volstrekt niet groot t.o.v. de stralen der bollen ($R = 5$, $R' = 6$); ZEMPLÉN's uitkomst is dan ook niet betrouwbaar. Dit heeft hij later (Ann. d. Physik, 29, 899, 1909) zelf ingezien, en toen een juistere behandeling van het vraagstuk gegeven; maar wegens de groote complicatie der juiste formules heeft hij zijn proeven niet aan een nieuwe berekening onderworpen.

$$u = a\frac{R^3}{r^3}\frac{R'^3 - r^3}{R'^3 - R^3}\ ^{1}) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (39)$$

Zijn bR en bR' slechts matig kleine getallen, dan kan men L' en L'' naar machten van die getallen ontwikkelen; de formules (36) zijn dan de eerste termen der reeksen, die men op deze wijze verkrijgt. Waarschijnlijk zou η op die wijze bepaald kunnen worden voor gewone vloeistoffen, bij lage temperatuur.

19. Zeer eenvoudig worden ook de formules in het geval, dat experimenteel misschien ook niet zonder belang is, waarin $R'-R$ zeer klein is t.o.v. R; dan vindt men:

$$u = a\frac{R'-r}{R'-R}\ ^{2}) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (40)$$

$$L = \tfrac{8}{3}\pi R^3\eta\cdot\frac{R}{R'-R} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (41)$$

20. Hoewel dit waarschijnlijk wel geen praktisch nut heeft, zal ik volledigheidshalve toch nog het geval bespreken waarin de schommelende bol hol is, de vloeistof bevat en om een vasten bol schommelt. Aangezien onze beschouwingen omtrent den bewegingstoestand in de vloeistof daardoor niet worden gewijzigd, behoudt het voorgaande in 't algemeen zijn geldigheid; ook de grensvoorwaarden blijven dezelfde, zoodat de formules (17) en (17') ook nog geldig zijn. Alleen is het, wegens de omstandigheid dat $R > r > R'$, logischer te schrijven:

$$u = \frac{1}{r^3}\left[Pe^{-b(R\ \ r)}(br-1) + Q'e^{b(R-r)}(br+1)\right], \quad . \quad . \quad (42)$$

en dan leveren de grensvoorwaarden op:

$$P = \frac{aR^3(bR'+1)e^{b(R-R')}}{D} \quad , \qquad Q' = -\frac{aR^3(bR'-1)e^{-b(R-R')}}{D} \quad (43)$$

met

$$D = (bR-1)(bR'+1)e^{b(R-R')} - (bR+1)(bR'-1)e^{-b(R-R')}, \quad (44)$$

Wat betreft de uitdrukking voor L, ook daarvoor geldt nog de formule (24'), behalve dat daarvoor het negatieve teeken moet worden geplaatst, omdat in het geval, dat de bol inwendige wrijving ondervindt, de tangentieele druk niet is F maar $-F$) (zie §§ 3 en 8); men heeft dus [3]):

[1]) Deze verdeeling der snelheden is dezelfde als die, welke men vindt bij een gelijkmatige wenteling (zie b.v. Brillouin, l.c., p. 89); dit is ook begrijpelijk, want, als de golflengte groot is t.o.v. de stralen der bollen, kan op ieder oogenblik de toestand als stationnair worden beschouwd.

[2]) Deze snelheidsverdeeling is dezelfde als tusschen twee platte vlakken, die met standvastige snelheid t.o.v. elkander verschuiven; dit was ook wel te verwachten.

[3]) Alle deze formules verkrijgt men uit de overeenkomstige in §§ 5 en 8 door overal R, R' en r van teeken te veranderen, wat uit een mathematisch oogpunt begrijpelijk is.

$$L=\tfrac{8}{3}\frac{\pi R^3\eta}{D}[(b^2R^2-3bR+3)(bR'-1)e^{b(R-R')}+(b^2R^2+3bR+3)(bR'-1)e^{-b(R-R')}] \quad (45)$$

Overigens wordt aan § 9 niets veranderd, en de berekening van η zou volkomen op dezelfde wijze geschieden als bij een inwendigen schommelenden bol.

21. Wel van praktisch belang, en dan ook reeds experimenteel toegepast[1]), is het geval waarin een holle bol, die geheel met een vloeistof is gevuld, aan het schommelen wordt gebracht. Men mag verwachten dat dit als bijzonder geval uit het voorgaande af te leiden is, door $R'=0$ te stellen. Dan wordt volgens (53):

$$P'e^{-bR}=Q'e^{bR}=\frac{aR^3}{(bR-1)e^{bR}+(bR+1)e^{-bR}} \quad . \quad . \quad . \quad (46)$$

en

$$u=a\frac{R^3}{r^3}\frac{(br-1)e^{br}+(br+1)e^{-br}}{(bR-1)e^{bR}+(bR+1)e^{-bR}} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (47)$$

Physisch is dit echter alleen mogelijk, wanneer, voor $r=0$, u niet oneindig wordt; nu is dit werkelijk niet het geval, want, voor $r=0$, wordt u:

$$u_0=\tfrac{2}{3}ab^3\frac{R^3}{(bR-1)\,e^{bR}+(bR+1)\,e^{-bR}} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (48)$$

In 't algemeen staat ook de vloeistof in 't middelpunt niet stil: de golfbeweging, die van den schommelenden bol uitgaat, gaat door het middelpunt heen en breidt zich van daar weer uit; dit kan men ook zóó opvatten, dat de golfbeweging op het middelpunt wordt teruggekaatst, maar nu als op een vrijen wand, dus zonder omkeering der phase. Alleen, wanneer bR zóó groot is, dat de golfbeweging gedempt is, vóór ze het middelpunt bereikt, is praktisch $u_0=0$ en dan is

$$u=a\frac{R^3}{r^3}\cdot\frac{br-1}{bR-1}e^{-b(R-r)} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (49)$$

22. In 't geval van een met een vloeistof gevulden bol is verder (in (45) $R'=0$ stellende)

$$L=\tfrac{8}{3}\pi R^3\eta\frac{(b^2R^2-3bR+3)\,e^{bR}-(b^2R^2+3bR+3)\,e^{-bR}}{(bR-1)\,e^{bR}+(bR+1)\,e^{-bR}} \quad . \quad (50)$$

Wanneer de golfbeweging gedempt in 't middelpunt aankomt, d. w. z. als men e^{-bR} zeer klein mag stellen, is

$$L=\tfrac{8}{3}\pi R^3\eta\frac{b^2R^2-3bR+3}{bR-1} \quad , \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (51)$$

[1]) H. v. Helmholtz und G. v. Piotrowski. Wien. Ber. 40 (2), 607, 1860. H. v. Helmholtz, Wissensch. Abh., 1, p. 172.
G Zemplén, Ann. d. Phys., 19, 791, 1906; 29, 902, 1909.

wat men verkrijgt uit (25) door R van teeken te veranderen; op dezelfde wijze krijgt men dan uit (30)

$$L' = \tfrac{8}{3}\pi R^3\eta\left(b'R - 2 + \frac{b'R-1}{(b'R-1)^2 + b''^2R^2}\right),$$

$$L'' = \tfrac{8}{3}\pi R^4 b''\eta\left(1 - \frac{1}{(b'R-1)^2 + b''^2R^2}\right) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (52)$$

De berekeningen geschieden zooals in § 15.

Als $b'R$ en als $b''R$ zeer groot zijn, verkrijgt men weer de formules (33), d.w.z. dat, wanneer de golfbeweging op zeer korten afstand van den schommelenden bol geheel uitgedoofd is, het er niets toe doet of de wrijving inwendig dan wel uitwendig is; dit was ook wel te voorzien.[1])

23. Is bR, dus ook br, zeer klein, d.w.z. is de golflengte zeer groot t.o.v. van den straal van den bol, wat bij zeer taaie vloeistoffen wel het geval zou zijn (zie § 18), dan volgt uit (49) dat $u = a$, d.w.z. de bol schommelt als een geheel vaste massa, wat a priori ook wel te verwachten was. Dan zal er dus ook geen demping zijn, en de schommeltijd moet die zijn van een stelsel, waarvan het traagheidsmoment gelijk is aan K, vermeerderd met het traagheidsmoment van de vloeistof.

Dit volgt werkelijk uit de formules, want (50) wordt dan:

$$L = \tfrac{8}{15}\pi\, b^2R^5\eta = \tfrac{8}{15}\pi\mu R^5 k,$$

en als men dit in (26') substitueert, dan vindt men dat

$$k' = 0 \quad \text{en} \quad \frac{1}{k''^2} = \frac{T^2}{4\pi^2} = \frac{1}{M}(K+K'),$$

waarin $K' = \tfrac{8}{15}\pi\mu R^5$ het traagheidsmoment is der vloeistof.[2])

---

[1]) Evenmin als bij de proeven van König was dit bij de proeven van Piotrowski het geval; daar was nl. $R = 12{,}5$, $T = 30$, dus $b'R = 7{,}5$ ongeveer. Wel is bij Piotrowski $b'R$ groot genoeg om de vereenvoudigde formule (51) te mogen toepassen, en die leidt dan ook hier, zooals bij König, zonder moeite tot de waarde van η. Ook bij Zemplén's proeven met lucht is voor de inwendige wrijving op den schommelenden bol de formule (51) toepasselijk, want met $\mu = 0{,}0012$, $\eta = 0{,}0002$, $T = 30$ en $R = 5$ vindt men daar $b' = \sqrt{\frac{\pi\mu}{\eta T}} = 0{,}8$, dus $e^{-2b'R} = e^{-8} = \frac{1}{2000}$ ongeveer.

[2]) Men kan dit ook zóó uitdrukken: L is dan imaginair en

$$L' = 0 \quad \text{en} \quad L'' = \tfrac{8}{15}\pi\mu R^5 k'',$$

zoodat de schijnbare toename van het traagheidsmoment (zie § 10), hier gelijk is aan het werkelijke traagheidsmoment der vloeistof, en de bewegingsvergelijking van den bol wordt (form. 29'):

$$(K+K')\frac{d^2\alpha'}{dt^2} + M\alpha' = 0.$$

Natuurkunde. — De Heer KAMERLINGH ONNES biedt aan Meded. N°. 148*c* uit het Natuurkundig Laboratorium te Leiden: J. E. VERSCHAFFELT: *„De inwendige wrijving van vloeibaar gemaakte gassen. II. Over de gelijkvormigheid der schommelende bewegingen van bollen in wrijvende vloeistoffen."*

(Mede aangeboden door den Heer J P. KUENEN).

1. Wanneer twee verschillende bollen schommelen in twee verschillende vloeistoffen, dan kunnen we ons afvragen of de ééne bewegingstoestand een gelijkvormige afbeelding is van den tweeden, d. w. z. of het mogelijk is in ieder der twee gevallen zoodanige eenheden van lengte, massa en tijd te kiezen, dat quantitatief de twee verschijnselen identiek worden. Het is gemakkelijk in te zien dat dit in 't algemeen niet mogelijk is.

Het is immers duidelijk, dat de getalwaarden van dimensielooze grootheden, zooals de logarithmische decrementen (per schommeltijd) der schommelingen der bollen, door een verandering der eenheden niet worden gewijzigd. Zullen dus de twee bewegingstoestanden gelijkvormig zijn, dan moeten die logarithmische decrementen gelijk zijn; dit is natuurlijk in 't algemeen niet het geval. Evenzoo moet, zal er gelijkvormigheid in de twee bewegingstoestanden bestaan, de demping der golven over overeenstemmende afstanden in beide gevallen dezelfde zijn; nu zijn de stralen der bollen overeenstemmende lengten, dus moet volgens de vorige mededeeling $b'R$ in beide gevallen dezelfde getalwaarde hebben; ook dit is in 't algemeen niet het geval. In 't algemeen zijn dus de twee bewegingstoestanden niet gelijkvormig.

Wel kan, wanneer een bewegingstoestand gegeven is, in een andere vloeistof een gelijkvormige toestand worden opgewekt, en we zullen nu onderzoeken aan welke voorwaarden die gelijkvormigheid gebonden is.

2. In de eerste plaats moet er gelijkvormigheid bestaan in de bewegingen der twee bollen. Deze worden voorgesteld door de formule (2) der vorige mededeeling; we kunnen die ook schrijven:

$$\alpha = ae^{-\delta\tau}\cos 2\pi\tau = ae^{(-\delta+2\pi i)\tau} \text{ (reëele deel)},$$

waarin $\tau = \frac{t}{T}$ de tijd is gemeten in schommeltijden; nemen we in beide gevallen den schommeltijd als tijdseenheid aan, dan bevat deze uitdrukking niets specifieks meer, wanneer op eenig oogenblik a in beide gevallen dezelfde waarde heeft en ook de δ in beide gevallen dezelfde is. We kunnen natuurlijk de proef zóó inrichten

dat aan de eerste voorwaarde wordt voldaan; hoe aan de tweede voldaan kan worden zullen we aanstonds zien.

In de tweede plaats moeten de bolvormige schillen op overeenkomstige afstanden dezelfde, op schommeltijden gereduceerde, beweging uitvoeren, d.w.z. in

$$a_r = ue^{kt} = ue^{(-\sigma+2\pi i)\tau}$$

moet u voor overeenkomstige waarden van r dezelfde waarde hebben in de twee gevallen. Aangezien de stralen der bollen reeds overeenkomstige waarden van r zijn, vinden we alle overeenkomstige waarden van r door gelijke meervouden van R te nemen. Noemen we $\varrho = \frac{r}{R}$ den gereduceerden afstand tot het middelpunt, dan moet dus voor gereduceerde afstanden de op schommeltijd gereduceerde functie u dezelfde zijn. Nu is, in een onbegrensde vloeistof, volgens (15)

$$u = a\,\frac{1}{\varrho^3}\,\frac{\beta\varrho+1}{\beta+1}\,e^{-\beta(\varrho-1)},$$

waarin $\beta = bR$; men ziet dus dat, opdat deze uitdrukking niets specifieks meer zou bevatten, de b's in de twee gevallen zóó moeten zijn, dat $b_1R_1 = b_2R_2$. En aangezien $b = \sqrt{\frac{\mu}{\eta_i}}\,k$, moet $\frac{\mu R^2}{\eta T}(-\sigma+2\pi i)$ in beide gevallen dezelfde waarde hebben, d.w.z. $\frac{\mu R^2}{\eta T}$ moet hetzelfde getal zijn.

Zal er dus gelijkvormigheid bestaan tusschen de twee bewegingstoestanden, dan mag men R en T niet willekeurig kiezen: de stralen der bollen gegeven zijnde, moet ten minste één der bollen een bepaalden schommeltijd hebben, en om dien schommeltijd te verwezenlijken beschikt men over het traagheidsmoment van den bol en het draaiingskoppel. Deze beide factoren zijn, zooals we zullen zien, daardoor volkomen bepaald.

3. De beweging van den bol wordt bepaald door de vergelijking (26), die we nog kunnen schrijven:

$$k^2T^2 + \frac{LT}{K}kT + \frac{M}{K}T^2 = 0.$$

Zal $kT = -\sigma + 2\pi$ in beide gevallen dezelfde waarde hebben, dan moeten $\frac{LT}{K}$ en $\frac{M}{K}T^2$ of $\frac{T^2}{T_0^2}$ dezelfde zijn. Wegens de gelijkheid van bR vereischt, volgens (25), de gelijkheid van $\frac{LT}{K}$ ook die van

$\frac{R^3\eta T}{K}$; volgens (28) is dan ook aan de voorwaarde van gelijkheid van $\frac{T^2}{T_0^2}$ voldaan en de schommeltijd der gedempte schommelingen is in beide gevallen hetzelfde meervoud van den schommeltijd der ongedempte, wat we ook zóó kunnen uitdrukken, dat de gereduceerde schommeltijd dezelfde is.

Het blijkt dus, dat voor de gelijkvormigheid der twee bewegingen noodzakelijk en voldoende is, dat de uitdrukkingen

$$C_1 = \frac{\mu R^2}{\eta T_0} \text{ en } C_2 = \frac{R^3 \eta T_0}{K} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (I)$$

in beide gevallen dezelfde waarde hebben; bij gegeven R, η en μ bepalen die gelijkheden voor één van de twee stelsels de K en de T_0, dus ook de M:

$$K = C_3 \mu R^5 \text{ en } T_0 = \frac{1}{C_1}\frac{\mu R^2}{\eta}, \text{ dus } M = 4\pi \frac{K}{T_0^2} = C_4 \frac{\eta^2 R}{\mu}, \quad (II)$$

waarin C_3 en C_4 weer in beide gevallen gelijke getallen voorstellen. Ieder stelsel van waarden van C_3 en C_4 kenmerkt een bewegingstoestand, waarvan dus twee oneindigheden bestaan.

Bestond het schommelend stelsel enkel uit den bol, dan zou $K = \frac{8}{15}\pi\mu' R^5$ zijn, μ' zijnde de dichtheid van den bol, en dan volgt uit de noodzakelijke evenredigheid van K met μR^5, dat μ' evenredig moet zijn met μ, d. w. z. de dichtheid van den bol zou in beide gevallen hetzelfde meervoud moeten zijn van de dichtheid van de vloeistof. Daar echter het schommelend stelsel ingewikkelder mag zijn, behoeft aan die voorwaarde niet voldaan te worden, als maar de K de vereischte waarde heeft.

4. We besluiten uit dit alles dat men van de schommelende beweging van een bol in een vloeistof een gelijkvormige afbeelding kan verkrijgen, door een anderen bol in een andere vloeistof te laten schommelen; de straal van dien tweeden bol mag zelfs willekeurig gekozen worden, maar dan zijn het traagheidsmoment van het schommelende stelsel en het draaiingskoppel volkomen bepaald. Dat in 't algemeen echter de gelijkvormigheid niet bestaat, is hiervan het gevolg, dat de beweging beheerscht wordt door vijf grootheden: η, μ, R, K en M, die ieder op zichzelf willekeurig gewijzigd kunnen worden, terwijl we, door de fundamenteele eenheden voor ieder geval geschikt te kiezen, slechts drie dezer grootheden dezelfde waarde kunnen doen verkrijgen. Kiest men in ieder geval een zoodanig

eenhedenstelsel dat $\eta = 1, \mu = 1, R = 1$, dan hebben niet noodzakelijk K en M in beide gevallen dezelfde waarde; de gelijkheid der waarden van K en M in beide gevallen, in de bijzondere eenhedenstelsels, is dus de voorwaarde waaraan de gelijkvormigheid gebonden is.

5. We hebben bij deze beschouwingen de vloeistof onbegrensd ondersteld, maar het is duidelijk dat die beschouwingen ook nog geldig zijn, wanneer de vloeistof uitwendig door een bol wordt begrensd; alleen moet dan R' in beide gevallen dezelfde gereduceerde waarde hebben. Door de verhouding $\frac{R'}{R}$ op alle mogelijke wijzen te laten veranderen (van 0 tot ∞) krijgt men weer een oneindige reeks van bewegingstoestanden.

Het is zelfs duidelijk dat de gelijkvormigheid ook nog zou bestaan indien de begrenzing willekeurig was, mits gelijkvormig; zelfs zou het wrijvende lichaam geen bol behoeven te wezen. Daardoor zou het mogelijk zijn, met gelijkvormige toestellen (in 't eenvoudigste geval met éénzelfden toestel) relatieve metingen te doen van wrijvingscoëfficienten; dit zou aldus kunnen geschieden dat, na den ongedempten schommeltijd en het logarithmisch decrement te hebben bepaald in een standaardvloeistof (water b.v.), men voor de proeven in de te onderzoeken vloeistof eerst het traagheidsmoment van het schommelende stelsel zóó wijzigt, dat het voldoet aan de eerste voorwaarde (II), dus voor éénzelfden toestel evenredig met μ grooter of kleiner maakt, en dan het draaiingskoppel zóódanig verandert, dat het logarithmische decrement hetzelfde wordt als in de eerste vloeistof; dan zouden volgens (I) de schommeltijden der ongedempte schommelingen voor eenzelfde toestel evenredig zijn met $\frac{\mu}{\eta}$, en daaruit zou men dus η kunnen berekenen.

Men begrijpt echter dat zulke relatieve metingen veel omslachtiger zouden zijn dan de absolute, door rechtstreeksche berekening van η uit de experimenteele gegevens, verkregen in de eenvoudige gevallen die we in de vorige mededeeling hebben beschouwd.

6. Laten we nog eens het geval beschouwen van een bol, die schommelt in een onbegrensde vloeistof. Uit het voorgaande blijkt, dat men alle mogelijke gevallen, die zich daarbij voordoen, verwezenlijkt door aan K en M, of aan K en T_0, alle mogelijke waarden te geven van 0 tot ∞. Om daarvan een overzicht te krijgen heb ik,

$T = \pi$.

$\delta =$	$T_0 =$	$\frac{T}{T_0} =$	$K =$	$M =$	$b' =$	$b'' =$	$V =$	$\lambda =$	$\Delta =$
0	π	1	∞	∞	1.00	1.00	2	6.3	0.37
π	0.75π	1.3	10.8	77	0.79	1.27	1.58	4.9	0.45
2π	0.45π	2.2	3.5	69	0.64	1.55	1.29	4.0	0.53
3π	0.20π	5	0.8	80	0.55	1.82	1.10	3.4	0.58
3.4π	0	∞	0	100	0.52	1.92	1.04	3.2	0.60

$T = 2\pi$

$\delta =$	$T_0 =$	$\frac{T}{T_0} =$	$K =$	$M =$	$b' =$	$b'' =$	$V =$	$\lambda =$	$\Delta =$
0	2π	1	∞	∞	0.71	0.71	1.41	8.8	0.49
π	1.65π	1.2	23.1	34	0.56	0.90	1.11	7.0	0.57
2π	1.10π	1.8	8.6	29	0.46	1.10	0.90	5.8	0.63
3π	0.65π	3.8	3.8	36	0.39	1.29	0.77	4.9	0.68
4π	0.30π	6.7	1.1	45	0.35	1.46	0.68	4.2	0.70
4.5π	0	∞	0	51	0.33	1.53	0.66	3.9	0.71

$T = 4\pi$

$\delta =$	$T_0 =$	$\frac{T}{T_0} =$	$K =$	$M =$	$b' =$	$b'' =$	$V =$	$\lambda =$	$\Delta =$
0	4π	1	∞	∞	0.50	0.50	1.00	12.6	0.61
2π	2.45π	1.6	19.2	12.8	0.32	0.78	0.64	8.1	0.73
3π	1.65π	2.4	10.8	16	0.28	0.91	0.54	6.9	0.76
4π	1.10π	3.6	6.0	20	0.25	1.03	0.48	6.1	0.78
5π	0.60π	6.7	2.7	27	0.22	1.14	0.43	5.5	0.80
6π	0.20π	8	0.4	34	0.20	1.24	0.40	5.1	0.82
6.2π	0	∞	0	35	0.20	1.26	0.39	5.0	0.82

$T = 10\pi$

$\delta =$	$T_0 =$	$\frac{T}{T_0} =$	$K =$	$M =$	$b' =$	$b'' =$	$V =$	$\lambda =$	$\Delta =$
0	10π	1	∞	∞	0.32	0.32	0.63	20	0.73
5π	2.75π	3.6	16.2	8.5	0.14	0.72	0.28	8.7	0.87
8π	1.10π	9.1	4.4	14.5	0.11	0.90	0.22	7.0	0.90
9π	0.65π	15	1.8	18	0.10	0.95	0.21	6.6	0.91
9.9π	0	∞	0	22	0.10	1.00	0.20	6.3	0.91

$T = 100\pi$

$\delta =$	$T_0 =$	$\frac{T}{T_0} =$	$K =$	$M =$	$b' =$	$b'' =$	$V =$	$\lambda =$	$\Delta =$
0	100π	1	∞	∞	0.10	0.10	0.20	63	0.91
10π	18.1π	5.5	106	1.29	0.03	0.32	0.06	20	0.97
20π	7.3π	13.7	39	2.95	0.02	0.45	0.04	14	0.98
25π	4.70π	21	23.5	4.3	0.02	0.50	0.03	13	0.98
30π	2.90π	34	12.0	5.9	0.02	0.55	0.03	11	0.99
35	1.05π	95	2.0	8.0	0.02	0.59	0.03	11	0.99
36	0	∞	0	9.1	0.02	0.60	0.03	11	0.99

$T = 1000\pi$

$\delta =$	$T_0 =$	$\frac{T}{T_0} =$	$K =$	$M =$	$b' =$	$b'' =$	$V =$	$\lambda =$	$\Delta =$
0	1000π	1	∞	∞	0.03	0.03	0.06	200	0.97
80π	18.8π	53	104	1.18	0.00	0.28	0.01	22	1.00
100π	11.4π	88	61	1.9	0.00	0.32	0.01	20	1.00
120π	5.8π	170	22.5	2.6	0.00	0.35	0.01	18	1.00
130π	3.0π	330	6.6	2.9	0.00	0.36	0.01	18	1.00
135π	0	∞	0	3.2	0.00	0.37	0.01	18	1.00

voor bepaalde waarden van μ, η en R, eenige stelsels van waarden berekend van K en T_0, (of K en M), behoorende bij bepaalde stelsels van waarden van δ en T. Ten einde de berekeningen te vereenvoudigen heb ik n.l. $\mu = 1$, $\eta = 1$ en $R = 1$ gesteld, hetgeen in het C. G. S. stelsel een fictieve vloeistof voorstelt, die evenwel door menging van bestaande vloeistoffen bij een zekere temperatuur wel te verwezenlijken zou zijn. Dan worden, wanneer δ en T gegeven zijn, K en T_0 bepaald door de vergelijkingen (zie formules 18, 28 en 30)

$$\frac{8}{3}\frac{\pi}{K}\left(b' + 2 + \frac{b'+1}{(b'+1)^2 + b''^2}\right) = \frac{\delta}{T}\left[\frac{T^2}{T_0^2}\frac{4\pi^2}{4\pi^2+\delta^2} + 1\right]$$

$$\frac{8}{3}\frac{\pi}{K}\left(1 - \frac{1}{(b'+1)^2 + b''^2}\right) b'' = \frac{2\pi}{T}\left[\frac{T^2}{T_0^2}\frac{4\pi^2}{4\pi^2+\delta^2} - 1\right]$$

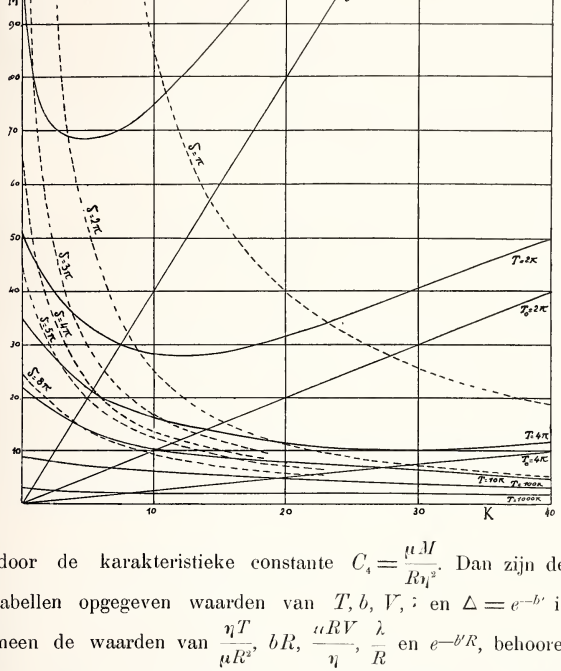
$$b' = \sqrt{\frac{-\delta + \sqrt{\delta^2+4\pi^2}}{2T}}, \quad b'' = \sqrt{\frac{\delta + \sqrt{\delta^2+4\pi^2}}{2T}}.$$

Op die manier heb ik de vorengaande tabellen verkregen, waarin ik bovendien nog de waarden heb aangegeven van de verhouding $\frac{T}{T_0}$, van de factoren b' en b'', van de voortplantingssnelheid V der golven, de golflengte λ en de demping $\Delta = e^{-b'}$, d.i. de reductie van de amplitude der schommelingen over een c.M. afstand.

7. Uit deze tabellen blijkt, dat niet aan ieder stelsel van waarden van T en δ een mogelijk stelsel van waarden van K en T_0, of van K en M beantwoordt. Is δ zeer klein, dan zijn K en M zeer groot, en dan is ook $T_0 = T$; neemt δ toe, dan verminderen K, T_0 en ook M, maar, terwijl K en T_0 de eindwaarde nul bereiken, bereikt M een minimum, waarna het weer tot een grenswaarde opklimt. Ook voor δ is er een grenswaarde waarboven het, bij gegeven T, niet stijgen kan; voor hoogere waarde van δ zouden K negatief en T_0 imaginair worden; die grens ligt des te hooger naarmate T zelf hooger ligt, maar wordt t. o. v. T zelf hoe langer hoe kleiner, zoodat $\frac{\delta}{T}$ voor $T = \infty$ zelf nul wordt.

Omgekeerd beantwoordt wél aan ieder eindig stelsel van waarden van K en M een eindig stelsel van waarden van δ en T. Om dit aanschouwelijk te maken heb ik de voorgaande tabellen in een K, M-diagram graphisch voorgesteld. In dat diagram stellen de voluit getrokken lijnen de lijnen voor, waarlangs T constant is, de gestippelde die, waarlangs δ constant is. Ook zijn enkele T_0 lijnen getrokken $\left(\frac{K}{M} = Cte\right)$, waartoe de overeenkomstige T-lijnen asymptotisch naderen.

8. De voorgaande tabellen en bijbehoorend diagram kunnen ook in andere omstandigheden dienst doen; in 't algemeen moet dan K worden vervangen door de karakteristieke constante $C_3 = \frac{K}{\mu R^5}$ en



M door de karakteristieke constante $C_4 = \frac{\mu M}{R\eta^2}$. Dan zijn de in de tabellen opgegeven waarden van $T, b, V,$ en $\Delta = e^{-b'}$ in 't algemeen de waarden van $\frac{\eta T}{\mu R^2}$, bR, $\frac{\mu RV}{\eta}$, $\frac{\lambda}{R}$ en $e^{-b'R}$, behoorende bij een stelsel van waarden van C_3 en C_4; uit die waarden kan men dus ook in andere omstandigheden T, b, V, λ en Δ berekenen. Het getal σ blijft natuurlijk onveranderd, evenals $\frac{T}{T_0}$.

Daaruit kan men dan ook afleiden wat er gebeurt, wanneer men, de andere grootheden onveranderd latende, één der grootheden voortdurend wijzigt. Zoo kan men b.v., zonder iets aan de opstelling van den toestel te veranderen, vloeistoffen nemen met steeds grootere inwendige wrijving; dan verandert C_3 niet, terwijl C_4 steeds kleiner wordt. Men vindt dan dat σ steeds toeneemt, evenals T; V wordt kleiner, λ wordt grooter en Δ nadert tot 1.

Natuurkunde. — De Heer KAMERLINGH ONNES biedt namens de Heeren G. HOLST en L. HAMBURGER eene mededeeling aan: „*Onderzoek over het evenwicht vloeistof—damp van het stelsel argon—stikstof.*"

(Mede aangeboden door den Heer KUENEN).

INHOUD: I. *Inleiding.* II. *Bereiding en analyse der gassen.* 1. Bereiding. 2. Contrôle op zuiverheid. 3. Analysemethoden. III. *Temperatuurmeting.* IV. *Bepaling van de eindpunten der condensatie.* 1. Toestel. 2. Dampspanningen van zuurstof, stikstof en argon. 3. Mengsels. V. *Bepaling van de beginpunten der condensatie.* 1. Toestel. 2. De metingen. 3. Toestandsvergelijking der mengsels. VI. *Tx- en px-diagrammen.* VII. *Samenvatting.*

I. *Inleiding.*

Door de ontwikkeling der gloeilampen-industrie in de laatste jaren is het vraagstuk der technische argonbereiding op den voorgrond getreden. Dat hiervoor naast de chemische methoden in de eerste plaats de cryogene werkwijze in aanmerking zou komen, lag voor de hand. Daar het eenvoudig is langs chemischen weg uit argonrijke zuurstof-stikstofmengsels de zuurstof te verwijderen, was een onderzoek naar het gedrag van argon-stikstofmengsels bij lage temperatuur gewenscht met het oog op het verzamelen van gegevens voor een eventueele argon-stikstof-rectificatie. Wij hebben dit onderzoek verricht en in het betreffende temperatuurgebied van verschillende mengsels de samenstelling van vloeistof en dampphase als functie van temperatuur en druk bepaald.

II. *Bereiding en analyse der gassen.*

1. *Bereiding.*

De bereiding der gassen geschiedde in het algemeen in glazen toestellen, welke vooraf met een kwikpomp en vloeibare lucht op 0,0003 tot 0.001 m.m. geëvacueerd en daarna met zuiver gas doorspoeld waren. Voor de ijking van onzen thermometer gebruikten wij de dampspanning van zuivere zuurstof.

a. *Zuurstof.*

Deze werd uit omgekristalliseerd, droog kaliumpermanganaat bereid; de eerste hoeveelheid ontwikkeld gas werd weggezogen en de daarna gevormde zuurstof gecondenseerd; van het condensaat werd de midden-fractie gebruikt.

b. *Stikstof.*

Dit gas werd uit ammoniumsulfaat, kaliumchromaat en natrium-

nitriet bereid; bij de zuivering werd vooral op verwijdering van NO gelet (gloeiend koper); voor nadere bijzonderheden zij overigens naar een ter andere plaatse verschijnende mededeeling verwezen.

Zoowel hier als bij de zuurstof bleek de zuiverheid van het gas o.a. uit de gelijkheid van de gevonden dampspanningen bij begin en einde der condensatie.

c. *Argon.*

Hierbij kon uitgegaan worden van argon-rijke gasmengsels, welke de firma Linde sinds korten tijd in den handel brengt. De laatste zuivering voerden wij met behulp van het mengsel van Hempel [1]) uit op soortgelijke wijze als door Crommelin [2]) is aangegeven. Alleen hebben wij ons toestel zoo gewijzigd, dat elke buis, welke chemische stoffen bevatte, die verontreinigingen als H_2O enz. ontwikkelen kunnen of, omgekeerd, daarmede zouden kunnen reageeren, door in vloeibare zuurstof gedompelde koelers geflankeerd was. Voorts werd er zorg voor gedragen, dat gedurende het geheele circulatieproces, het gas zich in elk deel van den toestel onder overdruk bevond.

Ook hier bleek het eindproduct aan den eisch van gelijken begin- en einddruk der condensatie te voldoen.

d. *De mengsels.*

Deze werden bereid door toevoegen van stikstof aan, met behulp van verhit koper van zuurstof bevrijde argon-stikstof mengsels van Linde. De stikstof was uit lucht door zuurstofonttrekking verkregen. Wij zeggen voor de medewerking daarbij van de zijde van den Heer H. Filippo Jzn. ondervonden, hem ook hier onzen hartelijken dank. In enkele gevallen werd ook gebruik gemaakt van een vermindering van het stikstofgehalte (tot op pl.m. 5%) der mengsels van Linde door middel van een door hem (Filippo) geconstrueerd fractioneertoestel.

2. *Contrôle op zuiverheid.*

De gassen en mengsels werden op de volgende verontreinigingen onderzocht of (tegelijkertijd) daarvan bevrijd.

a. *Waterdamp* en *koolzuur* werden verwijderd door de boven uitgekookt water bewaarde gassen, vóór de metingen, door een tweetal in vloeibare zuurstof gedompelde koelers te leiden.

b. *Koolwaterstoffen.* Deze bleken afwezig te zijn: Een in het gasmengsel gloeiende, gespiraliseerde, dunne wolfraamdraad veranderde niet van weerstand. [3])

c. *Zuurstof* werd volledig met gele phosphorus weggenomen.

[1]) Gasanal. Methoden, 3e druk p. 151.

[2]) Proefschrift. Leiden, 1910.

[3]) Vergel. L. Hamburger, Chem. Weekbl. 12, (1915) 62.

d. *Koolmonoxyde.* Het gas werd hierop met behulp van J_2O_5 onderzocht.[1]) Het bleek niet meer dan $^1/_{50}$ % CO te bevatten.

e. *Waterstof.* Bij het onderzoek hierop werd van de door PHILLIPS[2]) aangegeven methode gebruik gemaakt. Het gas bevatte minder dan 0.01 % waterstof. Bovendien zij opgemerkt, dat wij de gassen, vóór zij bij de metingen gebruikt werden, eerst condenseerden en daarna de verkregen vloeistof onder verminderden druk lieten koken; in den weggevoerden damp bevonden zich dan wel de laatste sporen waterstof en ook die van *neon* werden op deze wijze grootendeels verwijderd.

Ten slotte kunnen wij nog in de volgende opgaven een maatstaf geven, omtrent de zuiverheid der gassen.

A. Zuurstof. Het gas werd met behulp van koper (gedompeld in een ammoniakale oplossing van ammoniumcarbonaat-), later met natrium hydrosulfiet, geanalyseerd. Het bleek meer dan 99,9 % zuurstof te bevatten.

B. Stikstof. Met de door zuurstof-onttrekking uit lucht verkregen stikstof werden waarnemingen gedaan, welke zich volkomen aansluiten bij die, verkregen met de chemisch bereide stikstof, indien men rekening houdt met het argongehalte der luchtstikstof.

Deze overeenstemming, bij zulk verschil in bereidingswijze, kan ons er te meer van overtuigen. dat onze gassen voldoende vrij van verontreinigingen waren.

C. Argon. Deze werd, behalve door middel van de bepaling van den druk bij het begin en eind der condensatie, op afwezigheid van stikstof onderzocht, met behulp van glim-ontladingen door kaliumdamp (zie 3), waarbij geen volumevermindering geconstateerd werd. (Verg. ook de S. G. bepaling § 3*c*).

3. *Analyse methoden.* In de voor de metingen bestemde gasmengsels kon men blijkens het bovenstaande slechts stikstof naast argon verwachten. Dit stelde ons in staat het stikstofgehalte met behulp van een baroscoop vast te stellen. Evenwel bleek de gevoeligheid der hiervoor beschikbare balans niet zoo te zijn, als wij wel zouden gewenscht hebben, waardoor deze bepalingen althans in het ongunstigste geval niet nauwkeuriger dan op pl. m. 0,2 % zijn. Gelukkig echter konden wij langs chemischen weg de analyses nauwkeuriger uitvoeren, waarbij wij een nauwkeurigheid van 0,1 %

[1]) Vergel. DENNIS, Gas analysis (1913) p. 231 en 235.

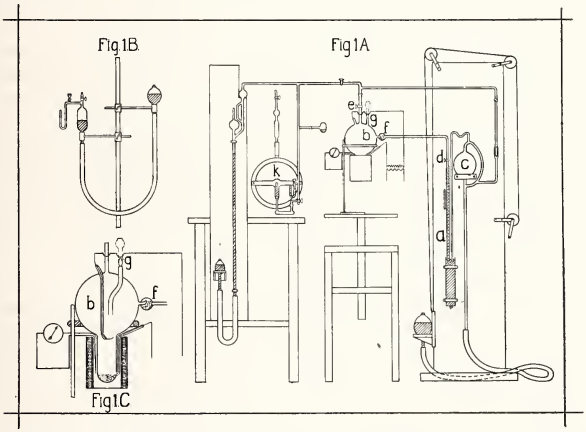
[2]) Am. Chem. J. **16** 259 (1894).

bereikten.[1]) Wij zullen met de beschrijving der laatste methode beginnen.

A. *Bepaling van het stikstofgehalte van Ar—N mengsels met behulp van glimontladingen door K damp.*

Het was reeds geruimen tijd bekend[2]), dat bij electrische ontladingen door gassen zooals stikstof, waterstof, enz. chemische reactie kan optreden vooral tusschen de kathode en het verdunde gas. Reeds MEY[3]) wees er op, dat men hierin een middel had, om de zeldzame gassen van bijmengsels te bevrijden. Deze methode werd door GEHLHOFF[4]) nader uitgewerkt, zoodat hij — zij het ook niet in zeer groote hoeveelheden — met behulp van glimontladingen door kaliumdamp met relatief aanzienlijke snelheid spectroscopisch zuivere edelgassen kon praepareeren.

Ten einde deze methode voor een quantitatieve analyse van *Ar—N* mengsels geschikt te maken, hebben wij den volgenden toestel geconstrueerd.



[1]) Wij hadden de aflezingen met behulp van een kathetometer nog kunnen verfijnen, maar zijn daartoe niet overgegaan, daar een nauwkeurigheid van 0,1 % voor ons voldoende was.

[2]) Vergel. G. SALET, Pogg. Ann. (158) 332, 1876. L. ZEHNDER, Wied. Ann. (52) 56, 1894.

[3]) MEY, Ann. d. Phys. **11** 127 (1903). GEHLHOFF en ROTTGARDT, Verh. d. D. phys. Ges. **12** 411 (1910).

[4]) GEHLHOFF, Verh. D. phys. Ges. **13** 271 (1911).

In buret a (fig. 1 A.) werd een bepaalde hoeveelheid gas van het boven kwik bewaarde gasmonster (fig. 1 B.) gepipetteerd. Nadat te voren absorptie-apparaat b en TÖPLER pomp c met behulp van de kwikpomp k geëvacueerd waren, werd kraan e gesloten en door openen van d het gas uit de buret met behulp van het opstijgende kwik in b gedreven. Op den bodem van dit absorptie-apparaat (fig. 1.C.) bevindt zich het kalium, dat door middel van een electrisch oventje op 200° C. verwarmd wordt. Met behulp van een inductorium wordt een glimontlading door den ontwikkelden kaliumdamp gezonden.

Na eenige uren — de benoodigde tijd is afhankelijk van het stikstofgehalte van het te onderzoeken mengsel — wordt het niet gebonden deel met de Töplerpomp naar de buret teruggebracht.

Men moet zich bij deze methode natuurlijk afvragen, of het kalium, dat zich uit den damp op koudere plaatsen van het absorptievat af kan zetten[1]), soms ook Ar. aan het nieuw gevormde, groote oppervlak absorbeert. Het is bekend, dat verstoven metalen ook edelgassen aan hun tijn verdeeld oppervlak kunnen absorbeeren. Gelukkig echter vertoont argon dit vaak juist niet[2]). Dat trouwens in ons geval weinig kans op een dergelijke absorptie was, kan ook hieruit blijken, dat men na binding der stikstof steeds een gasrest behoudt, die, bij hoe langdurige expositie ook aan de glimontlading, geen verdere volumevermindering vertoont. Nu blijft het kalium verdampen en op de koudere plaatsen neerslaan, zoodat het oppervlak zich voortdurend vernieuwt. Had dus werkelijk merkbare absorptie plaats, dan zou men nimmer een constant eindvolume kunnen verkrijgen. Men bedenke overigens, dat ook een gasmonster van het door ons bereide, zuivere argon in het analyse apparaat geen vermindering onderging.

Wij hebben ook gepoogd de door STARK[3]) aangegeven methode van stikstofbinding (electrische ontlading door Hg-damp), als analyse methode te gebruiken. Het bleek echter, dat wij dan voor voldoende absorptie-snelheid — ook bij plaatsing der electroden in het midden van den bol tegenover elkander — bij veel lagere drukken moesten werken. Bij kalium daarentegen kon elk gasmengsel, hoe hoog het stikstofgehalte ervan ook was, bij relatief hooge drukken nog met den metaaldamp in reactie gebracht worden[4]).

[1]) Evenals de gevormde verbinding.

[2]) TRAVERS. Proc. Roy. Soc. 60 449. Zie ook KOHLSCHÜTTER, Jahrb. Radioakt. 9 402. (1912).

[3]) Phys. Zeitschr. 1913 p. 497.

[4]) Het is wel zeer waarschijnlijk, dat de inwerking in het algemeen ingeleid wordt door de splitsing der stikstofmoleculen door de electrische ontlading, waarna

B. *Bepaling van het stikstofgehalte met behulp van een baroscoop.*

Hierbij werd gebruik gemaakt van het verschil van den door het gasmengsel teweeggebrachten, opwaartschen druk, ondervonden door een aan één zijde van een balans opgehangen, glazen lichaam (inh. pl.m. 300 ccm.) tegenover een aan de andere zijde zich bevindend open glazen vat van hetzelfde oppervlak.

De toestel was zoo ingericht, dat, door draaiing van een behoorlijk sluitende glazen kraan, de arreteer-inrichting der balans ook in een hoog-vacuum in werking kon worden gesteld. De drukken werden met behulp van een cathetometer afgelezen.

Voor de baroscoopbepalingen werden de volgende gegevens[2]) gebruikt: dichtheid van lucht, vrij van water en koolzuur, 45° N.B. zeespiegel, 0° en 76 cm. 0.0012928

Stikstof (Rayleigh en Leduc)	12514
Argon (Watson)	17809

C. *Resultaten.*

De volgende tabel (p. 804) (kolom 1—6) geeft een overzicht van verschillende bepalingen met methoden A en B uitgevoerd.

Bij het afleiden der gemiddelden (kolom 6) hebben wij aan de bepalingen van methode A een dubbele waarde toegekend.

Vergelijkt men het gemiddelde der resultaten van methode A, tegenover die van methode B, dan ziet men dat er een systematische afwijking bestaat en dat deze met het argongehalte der mengsels toeneemt. Waar nu de baroscoop vroeger ook met andere gassen (koolzuur, stikstof, lucht) met bevredigend resultaat geijkt was, kwamen wij op het vermoeden, dat het atoomgewicht, resp. het soortelijk gewicht van argon, hetwelk men tegenwoordig aanneemt, misschien niet geheel juist is, zoodat wij ons op een nauwkeurige

de gevormde atomen zich met het kalium vereenigen. Strutt, (Proc. Royal Soc. Serie A **85** 219 en volgende deelen) vond, dat de wedervereeniging der N-atomen tot moleculen (welke niet met het kalium reageeren) zeer versneld wordt door toename van den druk. Dit is de hoofdreden geweest, waarom wij de dimensies van het absorptievat groot gekozen hebben, tegenover die van de buret. (De lage druk vergemakkelijkt ook de verkrijging der ontlading). Vandaar vooral, dat de absorptietijd bij onze analyses toeneemt met het stikstofgehalte der mengsels. Het is ook bekend (Strutt l. c. Vergel. ook Koenig Zeitschr. f. Electroch. 1915. 1 Juni), dat metaaldampen de moliseering der stikstofatomen katalytisch versnellen. (Van een nalichting bij onderbreking der ontlading was bij ons dan ook geen sprake). Het is natuurlijk mogelijk, dat kwik dit in hoogere mate doet dan kalium, terwijl ook een andere affiniteit van kwik tegenover N hierbij een rol kan spelen; dit zou dan een oorzaak kunnen vormen voor het krachtiger reageeren van den kaliumdamp.

[2]) Landolt-Börnstein Phys. Chem. Tabellen. 4e druk.

TABEL 1.

Nummer van het gasmengsel.	Methode *A* % N.			Methode *B* % N.	Aangenomen waarde.	Methode *B*. Gewijzigde waarde.	Definitieve waarde.
	1e bepaling.	2e bepaling.	3e bepaling.				
I.	82.6	82.6	—	82.5	82.6	82.6	82.6
II.	65.2	65.3	65.4	65.0	65.2[5]	65.2	65.3
III.	31.4	31.6	—	31.3	31.4[5]	31.6[5]	31.5
IV.	9.9	9.9	—	9.7[6]	9.9	10.2[5]	10.0
V.	74.2	74.0	—	73.7	74.0	73.8[5]	74.0[5]
VI.	52.9	52.8	—	52.4	52.7[5]	52.7	52.8
VII.	24.4	24.2[5]	—	23.8	24.2	24.2	24.3
Zuivere argon.	0.0	—	—	−0.5	0.—	0.0	0.0
1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.

bepaling daarvan voorbereidden. Een voorloopige meting leverde ons voor de normale dichtheid 0.001783[4].

Het verslag onzer onderzoekingen was reeds geschreven, toen de publicatie van H. SCHULTZE [1]) verscheen, waarin deze het soortelijk gewicht van argon op 0.00178376 vaststelt. Gebruiken wij deze nieuwe waarde, dan komt men tot de in kolom 7 en 8 van de voorgaande tabel aangegeven getallen. De gemiddelde afwijking tusschen de bepalingen met den baroscoop en die volgens methode A verkregen bedraagt nu nog slechts 0,04 %, d. w. z. dat er van een systematische afwijking nu geen sprake meer is. Getuigt dit eenerzijds voor de betrouwbaarheid van methode A, anderzijds kan dit het resultaat van SCHULTZE bevestigen. Wij hopen binnenkort de resultaten van een nauwkeuriger directe bepaling mede te kunnen deelen.

III. *De temperatuurmeting.*

De metingen werden verricht in een bad van vloeibare zuurstof. Bij de constructie van den cryostaat en vele andere toestellen werd gebruik gemaakt van de ervaringen van het cryogene Laboratorium te Leiden, waar een van ons het voorrecht had gedurende eenige jaren onder Prof. H. KAMERLINGH ONNES te mogen werken. De tem-

[1]) Ann. d. Physik **48** (1915) p. 269. Heft 2 uitgegeven 14 Oct. '15.

peratuur werd bepaald met behulp van een platina weerstandsthermometer. De draad van ongeveer 0,1 m.m. doorsnee was bifilair op een buisje uit Marquardtsche massa gewikkeld, waarin een tweevoudige schroefdraad gesneden was. Aan de einden waren dikkere platinadraden autogeen aangelascht; aan deze waren de vier koperen toeleidingsdraden gesoldeerd. Voor het gebruik was de thermometer thermisch behandeld geworden, door een tienvoudige onderdompeling in vloeibare lucht telkens gevolgd door uitgloeien op pl.m. 700°. Hierdoor werd een goed constant nulpunt verkregen. Op drie verschillende dagen werd $w_0 = 18.4695$ resp. 18,4697 en 18,4695 Ω gevonden. De weerstand werd gemeten met een differentiaal galvanometer volgens de methode van KOHLRAUSCH.

Het ijken van den thermometer geschiedde met behulp der door KAMERLINGH ONNES en BRAAK [1]) bepaalde dampspanningen van zuurstof in den toestel voor de meting der eindpunten van de condensatie. Is p de dampspanning in m.m. dan geldt tusschen 83,5° en 90° abs. [2]):

$$T = \frac{369{,}83}{6{,}98460 - log.\, p}.$$

Tegelijkertijd werd $\frac{w}{w_0}$ bepaald.

Nu is voor den Leidschen platina standaard thermometer $Pt'_1 \frac{w}{w_0}$ als funktie der temperatuur in het betreffende temperatuurgebied bekend. [2]) Wij kunnen dus de constante α der lineaire betrekking, die volgens NERNST tusschen $\left(\frac{w}{w_0}\right)$ voor verschillende thermometers bestaat berekenen.

$$\Delta\left(\frac{w}{w_0}\right) = \alpha\left(1 - \frac{w}{w_0}\right).$$

Met $\alpha = 0.00121$ werd onze thermometer aan Pt_1' aangesloten en de temperatuur berekend.

Om het toestel, dat voor de bepaling der beginpunten van de condensatie diende, op zijn bruikbaarheid te onderzoeken, werd hierin nog eens het zuurstofkookpunt bepaald. De druk bedroeg 762,4 mm. Volgens de dampspanningsformule behoort hierbij een temperatuur van 90°.15. Uit $\left(\frac{w}{w_0}\right)$ volgt 90°.16, dus een goede overeenstemming. Daar α voor onze thermometer relatief klein is [3]), en

[1]) H. KAMERLINGH ONNES en BRAAK. Comm. Leiden No. 107a.

[2]) G. HOLST. Comm. Leiden No. 148a.

[3]) H. SCHIMANK, (Ann. d. Phys. (45) 706, 1914), geeft voor $\alpha = 0.03$ een onzekerheid van 0.1—0.2°.

TABEL 2.

p_{mm}	T	$\left(\frac{W}{W_0}\right)$	$\left(\frac{W}{W_0}\right) Pt'_1$	α
758.1	90.10	0.25258	0.25166	0.00123
757.6	90.09	0.25251	0.25162	0.00119
593.2	87.82	0.24273	0.24184	0.00118
752.2	90.01	0.25220	0.25127	0.00124
			Gemiddeld . . .	0.00121

het platina, evenals dat van Pt'_1, van HERAEUS afkomstig was, is het zeer waarschijnlijk, dat de door ons aangegeven temperaturen op ongeveer 0.02 graden juist zullen zijn.

IV. *Bepaling van de eindpunten der condensatie.*

1. *De Toestel.* De eindpunten der condensatie werden gemeten met behulp van een dampspanningstoestel voorzien van een roerder volgens KUENEN. Het reservoirtje was in een cryostaat geplaatst, die behalve den weerstandsthermometer ook nog een pompje bevatte, dat voor een flinke circulatie in het zuurstofbad zorgde. De regeling van de temperatuur geschiedde door drukregeling aan den cryostaat. De standvastigheid der temperatuur gedurende de metingen was ongeveer 0,01 graad.

2. *Dampspanningen van zuurstof, stikstof en argon.*

Behalve de metingen, die voor het ijken van onzen thermometer dienden, hebben wij nog bij een tweetal temperaturen de dampspanning van zuurstof bepaald.

TABEL 3.

T	p	T ber. met dampsp. form.
83.49	357.7	83.47
78.42	184.3	78.37

Terwijl dus bij 83°,5 de gemeten temperatuur met de uit de dampspanning berekende nog op 0,02 graden overeenstemt, is bij 78° reeds een verschil van 0,05 graden voorhanden. Men zal dus goed doen de formule voor T als funktie van $\log p$ voorzichtigheidshalve niet voor extrapolatie te gebruiken.

Voor stikstof vonden wij:

TABEL 4.

T	p
80.88	1138.0
78.50	878.1
72.10	396.6
69.29	264.6

Voor argon:

TABEL 5.

T	p
89.95	1001.0
87.78	801.7
87.76	802.2
84.02	533.9
83.84	522.6
83.78	518.7
83.71	514.1
83.62	509.2

en hieruit voor het tripelpunt $T = 83°,81$ $p = 521,4$ m.m.

Wij willen deze cijfers met enkele nieuwere metingen van andere onderzoekers vergelijken.

Voor zuurstof komen hiervoor de metingen van HENNING [1]) en van v. SIEMENS [2]) in aanmerking.

Wij hebben voor al deze metingen $log.\, p = f\left(\frac{1}{T}\right)$ geteekend. De

[1]) F. HENNING. Ann. d. Phys. (43) 282, 1914.

[2]) H. v. SIEMENS. Ann. d. Phys. (42) 882, 1913. Ook G. HOLST. Comm. Leiden N°. 148*a*.

grootste verschillen van HENNING zijn ongeveer 0,02 graden. De metingen van v. SIEMENS wijken bij lager temperatuur iets meer af, echter niet meer dan 0,06 graden.

Voor stikstof kunnen we eveneens onze metingen met die van v. SIEMENS vergelijken. Ook hier is het verschil bij de hoogere drukken zeer klein en neemt met afnemende temperatuur toe.

Bij de hoogere temperaturen sluiten onze metingen slechts matig goed aan die van CROMMELIN [1]) aan, zelfs wanneer diens laagste, door hem zelf reeds minder nauwkeurig geachte, punt verworpen wordt.

De uit de metingen aan de argon stikstof mengsels geëxtrapoleerde waarden voor de dampspanning van zuivere stikstof zijn echter in goede overeenstemming met onze rechtstreeksche waarnemingen.

Argon is in hetzelfde temperatuurgebied eveneens door CROMMELIN [2]) onderzocht. Zijn metingen sluiten zeer goed aan de onze aan.

Slechts in het tripelpunt bestaat een kleine afwijking. Daar wij in de onmiddellijke omgeving van dit punt verschillende metingen verricht hebben (fig. 2) en de door ons bepaalde punten zeer goed op de kromme, door de overige punten van CROMMELIN liggen, houden wij het voor waarschijnlijk, dat het door ons bepaalde tripelpunt de voorkeur verdient. De afwijkingen zijn overigens van de orde van grootte van de waarnemingsfout.

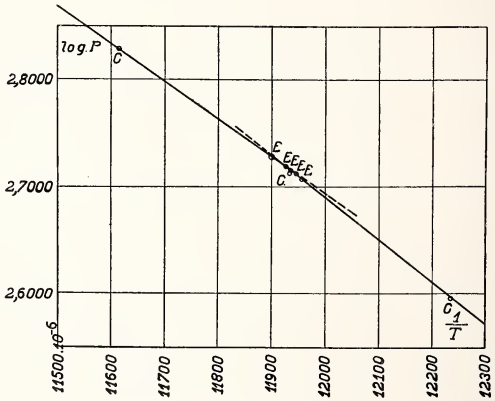


Fig. 2.

[1]) C. A. CROMMELIN. Comm. Leiden N°. 145*d*.
[2]) C. A. CROMMELIN. Comm. Leiden N°. 138*b*.

3. *Mengsels.*

Van 5 mengsels werd bij een drietal temperaturen de druk bij het einde der condensatie gemeten. Hoogstens $\frac{1}{3}$ % van het gas was niet gecondenseerd.

De samenstelling is reeds vroeger medegedeeld.

Gevonden werd:

TABEL 6.

Mengsel I. 82.6 % N.		Mengsel III. 31.5% N.	
T	p_{mm}	T	p
82.63	1218.1	86.55	1162.3
78.53	781.5	83.47	852.2
74.02	451.0	78.46	487.8
Mengsel II. 65.3 % N.		Mengsel IV. 10.0% N.	
T	p	T	p
83.49	1175.9	89.86	1198.6
78.53	686.5	87.69	972.0
74.53	424.2	83.53	631.2

Mengsel VIII (luchtstikstof 99.— % N. (baroscoop)).

T	p
81.06	1151.6
78.43[5]	863.5
71.29[5]	350.9

Teekent men voor argon, stikstof en de mengsels $log.\ p$ als functie van $\frac{1}{T}$ dan verkrijgt men een stel rechte lijnen, die bij hooger temperatuur convergeeren. De waarden voor p en T, die later voor de constructie der px- en Tx-diagrammen gebruikt zullen worden, zijn aan deze graphische voorstelling ontleend.

V. *Bepaling van de beginpunten der condensatie.*

1. *De Toestel.*

De hiervoor gebruikte toestel was ingericht als een gasthermometer met constant volume. Het reservoir had een inhoud van ongeveer 142 ccm. en was van onderen van een 8 mm. lange appendix voorzien, waarin de vloeistof zich verzamelde. Om het evenwicht te verzekeren kon deze vloeistof geroerd worden met behulp van een stalen kogeltje, dat in het veld van een electromagneetje met onder 45° afgesneden poolstukken bij het sluiten van den stroom omhooggezogen werd. Ter berekening van het volume van het reservoir werd als uitzettingscoëfficient 0,0000212 aangenomen, het gemiddelde der door TRAVERS, SENTER en JAQUEROD [1]) en door KAMERLINGH ONNES en HEUSE [2]) bepaalde uitzettingscoëfficienten tusschen 0 en — 190°, voor Thüringer glas.

De meting geschiedde zoo, dat van een afgepaste gashoeveelheid, die in het reservoir gebracht werd bij een bepaalde temperatuur de druk werd afgelezen. Daarna werd opnieuw een hoeveelheid gas afgemeten, in het reservoir gebracht, de druk afgelezen, enz., totdat de condensatie begon. Dan werd bij toenemende gasdichtheid in het reservoir de dampspanning bepaald.

Om de toe te voegen gasmassa's gemakkelijk te kunnen meten, was voor het been aan de reservoirzijde van den manometer een nauwkeurig gecalibreerde verdeelde buis genomen. Voor de aflezing van den druk werd soms een cathetometer, soms een vertikale comparateur met stalen meetlineaal gebruikt. In het laatste geval is de nauwkenrigheid kleiner, doch niet kleiner dan ongeveer 0,1 mm.

2. *De metingen.*

Voor ieder mengsel werd nu bij een drietal temperaturen $\frac{pv}{760} = f(p)$ bepaald, waarin p de druk van het mengsel in mm. is en v het volume van de gasmassa in het reservoir, gedeeld door het theoretische normaal volume derzelfde hoeveelheid [3]). De druk, waarbij in deze kromme een knik optreedt, is het gezochte beginpunt der condensatie.

Van de afgepaste gashoeveelheid werd telkens het normaal volume berekend; dit werd verminderd met de hoeveelheid gas in schadelijk volume en capillair, om de gasmassa in het reservoir te vinden.

[1]) TRAVERS, SENTER and JAQUEROD. Phil. Trans. A 200. p. 138.

[2]) H. KAMERLINGH ONNES en W. HEUSE. Comm. Leiden No. 85.

[3]) H. KAMERLINGH ONNES en W. H. KEESOM. Enc. d. Math. Wiss. Comm. Leiden Suppl. 23.

TABEL 7.

Mengsel V. 74.05 % N.

$T = 83.°54$		$RT = 0.3059^5$		$T = 78.°62$		$RT = 0.2879$	
$v = \frac{v_r}{v_{thn}}$	p	$\frac{pv}{760}$	$-\frac{pv}{760} + RT$	$v = \frac{v_r}{v_{thn}}$	p	$\frac{pv}{760}$	$-\frac{pv}{760} + RT$
0.4424	513.5	0.2991	0.0068^5	0.6956	308.9	0.2829	0.0050
3541	637.7	2973	0.0083^5	0.4421	482.1	0.2806^5	0.0072^5
2853	786.4	2954	0.0105^5	0.3540^5	597.4	0.2785	
2423	920.4	2937	0.0122^5	0.3540^5	597.1	0.2783^5	
2117	1044.9	2913	0.0146^5	0.2849	630.4	0.2365	
1854	1079.8	2635	—	0.2849^5	629.2	0.2360	
1854	1079.0	2633	—	0.2419	650.9	0.2073	
1773	1088.9	2542	—				
1682^5	1099.1	2435	—				

Mengsel V. 74.05 % N. | Mengsel VI. 52.8 % N.

$T = 73.°78$		$RT = 0.2702$		$T 85.°93$		$RT = 0.3147$	
0.8861	228.6	0.2667	0.0035	1.3663	169.7	0.3123	0.0024
6954	290.0	2655	0.0047	0.6310	373.0	0.3099	0.0048
5657	327.8	2443	—	0.2316	989.0	0.3016	0.0131
4413^5	349.3^5	2031	—	0.2144	1053.9	0.2974^5	—
3530	363.2	1688	—	0.2078	1061.6	0.2905	—
				0.2004	1065.3	0.2811	—

Mengsel VI. 52.8 % N.

$T = 80°.89$		$RT = 0.2962^5$		$T = 76°.22^5$		$RT = 0.2791$	
1.3979	159.8	0.2941	0.0021^5	1.3964	150.6	0.2769	0.0022
0.9459^5	235.5	0.2933	0.0029^5	0.9439	221.7	0.2755	0.0036
0.7125	311.5	0.2923	0.0039^5	0.7122^5	293.0	0.2748	0.0043
0.4697	468.4	0.2897	0.0065^5	0.6303	330.2	0.2741	0.0050
0.4047	541.8	0.2887	0.0075^5	0.5628^5	340.5	0.2523^5	—
0.3742^5	584.1	0.2878	0.0084^5	0.4690	357.5	0.2208	—
0.3465	606.6	0.2767^5	—	0.4038^5	379.8	0.1966	—
0.3069	624.0	0.2521^5	—				
0.2807^5	636.0	0.2351	—				

TABEL 7. (Vervolg).

Mengsel VII. 24.3% N.

$T = 90.11$		$RT = 0.3300$		$T = 85.36$		$RT = 0.3126^5$	
$v = \frac{v_r}{v_{thn}}$	p	$\left(\frac{pv}{760}\right)$	$-\frac{pv}{760}+RT$	$v = \frac{v_r}{v_{thn}}$	p	$\left(\frac{pv}{760}\right)$	$-\frac{pv}{760}+RT$
4.0803	61.1	0.3280	0.0020	4.079	57.7	0.3101	0.0025^5
0.5666	434.7	0.3243	0057	2.073	114.0	3110	0016^5
0.3170	766.0	0.3197	0103	1.0943	215.3	3102	0024^5
0.2959	819.6	0.3191	0109	0.4327	534.3	3044^5	0082
0.2011	1186.7	0.3142	0158	0.3437	669.3	3029	0097^5
0.1928	1228.4	0.3118	—	0.3174	722.8	3021	0105^5
0.1882	1232.7	0.3054	—	0.3108	737.6	3018	0108^5
0.1795	1236.7	0.2923	—	0.3048	752.5	3018	0108^5
				0.2956	756.2	2954	—
				0.2867	758.6	2864	—
				0.2743	762.5	2754	—
$T = 80.53$		$RT = 0.2950_5$		$T = 80.53$		$RT = 0.2950$	
4.078	54.6	0.2931	0.0019	0.5961^5	368.0	0.2888	0062
2.072	107.6	0.2935	0015	0.4923	429.5	0.2785	—
1.094^2	202.9	0.2923	0027	0.4444	438.7	0.2567	—
0.8446	261.5	0.2908	0042	0.4324	439.3	0.2502	—
0.5961^5	368.0	0.2888	0062	0.4212	439.4^5	0.2437	—

De eerste kolom der bovenstaande tabel bevat het volume van het reservoir v_r, gedeeld door het theoretisch normaal volume v_{thn} van de daarin aanwezige gashoeveelheid.

Voor argon werd $\frac{v_n}{v_{thn}} = 0{,}9992$ [1]) genomen

„ stikstof „ „ $= 0{,}9996$ [2]) „

voor de mengsels werden tusschenliggende waarden genomen.

[1]) H. Kamerlingh Onnes en C. A. Crommelin, Comm. Leiden 118*b*.

[2]) Recueil des constantes p. 189.

De tweede kolom bevat de drukken in mm. kwik, alle op dezelfde temperatuur herleid, de derde $\frac{pv}{760}$, de laatste $\left(\frac{pv}{760}\right) - RT$ voor den gastoestand.

In fig. 3 is $\frac{pv}{760}$ als $f(p)$ voor elk der mengsels geteekend om den druk te bepalen, waarbij de condensatie begint.

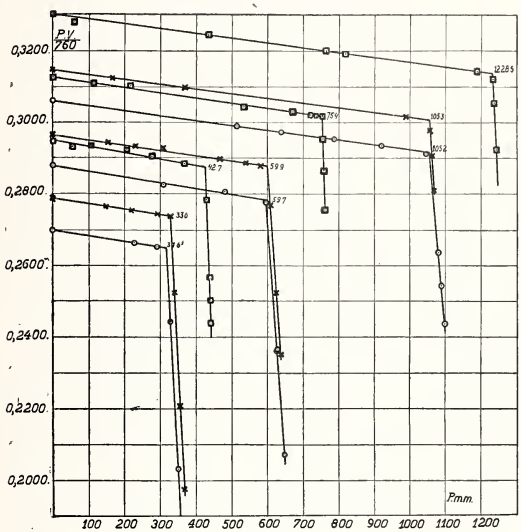


Fig. 3.

In tabel 8 zijn deze drukken met de bijbehoorende temperaturen samengevat. Tevens zijn de volumina van den verzadigden damp opgegeven uitgedrukt in het theoretische normaal volume.

Stellen we *log.* p als $f\left(\frac{1}{T}\right)$ voor, dan verkrijgen we wederom een stel rechte lijnen. Ook hier werden de getallen, die voor de constructie der diagrammen dienden, aan deze graphische voorstelling ontleend.

Wij willen hierbij nog opmerken, dat bij het laatste mengsel met 24.3 % N bij een temperatuur slechts zeer weinig beneden 80°.50 zich vaste stof begon af te scheiden.

TABEL 8.

Mengsel V. 74.05 % N				Mengsel VI. 52.8 % N			
T	p	$\frac{vp}{760}$	v	T	p	$\frac{vp}{760}$	v
83.54	1052	0.2918[5]	0.2107	85.93	1053	0.3007[5]	0.2171
78.62	597	0.2787[5]	0.355	80.89	599	0.2879[5]	0.365
73.78	316[5]	0.2652	0.638	76.22[5]	330	0.2741[5]	0.631

Mengsel VII. 24.3 % N			
T	p	$\frac{vp}{760}$	v
90.11	1228.5	0.3138	0.1942
85.36	754	0.3017[5]	0.304
80.53	427	0.2888[5]	0.512

3. *Toestandsvergelijking der mengsels.*

In fig. (3) zagen we reeds, dat $\frac{pv}{760}$ een lineaire funktie van p wordt. We willen echter liever $\frac{1}{v}$ als abscis kiezen. De toestandsvergelijking voor de onderzochte mengsels in het betreffende gebied

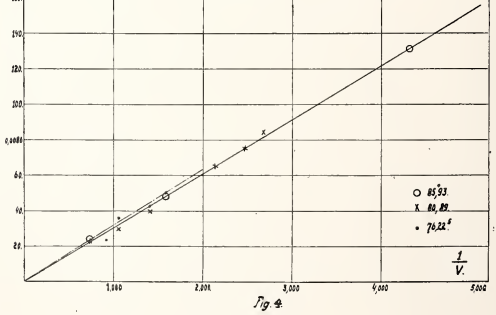


Fig. 4.

laat zich dan voorstellen door:

$$pv = RT\left(1 + \frac{B}{v}\right)^{1}).$$

In fig. 4 is $pv - RT$ als functie van $\frac{1}{v}$ voor mengsel VI uitgezet.

Wij hebben nu de waarden van B uitgerekend en gevonden:

TABEL 9.

Mengsel V. 74.05 % N.		Mengsel VI. 52.8 % N.	
T	B	T	B
83.54	0.0100	85.93	0.0096
78.62	0.0113	80.89	0.0103
73.78	0.0118	76.22	0.0108

Mengsel VIII. 24.3 % N.	
T	B
90.11	0.0100
85.36	0.0107
80.53	0.0122

Nu zijn helaas voor argon bij zoo lage temperaturen nog geen B bepalingen gepubliceerd[2]). Voor stikstof beschikken we echter over metingen van Bestelmeyer en Valentiner[3]).

Hieruit laat zich afleiden $T = 81°.4$ $B = 0.0116$, wat de orde van grootte betreft in goede overeenstemming met onze waarden.

Ten slotte stelt de toestandsvergelijking ons nog in staat het grensvolume aan de gaszijde te berekenen. Deze rekening hebben we echter achterwege moeten laten. Tabel 8 bevat echter de volumina van den verzadigden damp voor de experimenteel bepaalde punten.

[1]) Vergel. H. Kamerlingh Onnes en W. H. Keesom Enc. d. Math. Wiss. Comm. Leiden Suppl. 23.

[2]) Volgens een mededeeling zal de uitvoering van de in Leiden door Kamerlingh Onnes en Crommelin ter hand genomen metingen nog geruimen tijd in beslag nemen.

[3]) A. Bestelmeyer en S. Valentiner. Ann. d. Phys. (15) 61, 1904.

VI. *Tx- en px-diagrammen.*

Uit de te voren gevonden gegevens kunnen wij nu temperatuur-samenstelling, zoowel als druk-samenstelling diagrammen afleiden. Men krijgt dan de op pag. 817, tabellarisch samengestelde waarden, met behulp waarvan eenige *Tx*-figuren (fig. 5) en een *px*-diagram (voor $T = 85°.11$) (fig. 6), zijn gegeven [1]).

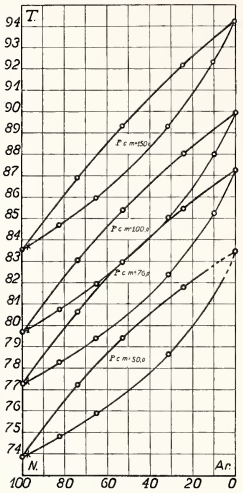


Fig 5.

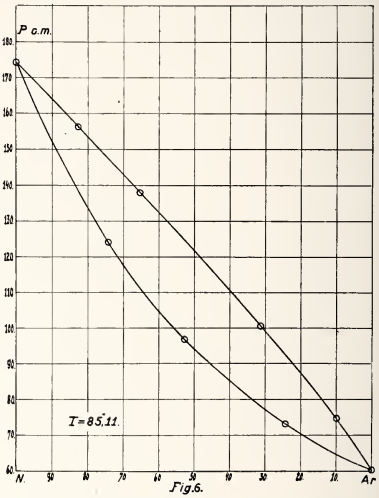


Fig.6.

Zooals men ziet is het verschil in samenstelling tusschen vloeistof en dampphase aan de stikstofzijde een weinig geringer dan aan de argonzijde. Een blik op de figuren leert tevens, dat men, bij bereiding door middel van fractionneering van *Ar* uit mengsels, welke slechts enkele percenten argon bevatten, niet veel nader tot het doel zal komen door verhooging van den druk, hoewel men bij een technisch toestel niet de voordeelen van betere koude uitwisseling bij hoogere drukken uit het oog moet verliezen.

De verandering der samenstelling der gasphase met die van de vloeistofphase, voldoet aan de betrekking [2]):

---

[1]) De *Tx* fig. voor $p = 50$ is aan de argonzijde gestippeld, daar hier vaste stof begint op te treden.

[2]) LEHFELDT, Phil. Mag. (5) **40** 397 (1895).

$$log\ r' = a + b\ log\ r$$

waarin r' = de verhouding der componenten in de vloeistofphase voorstelt en r die in de gasphase.

TABEL 10. T—x-diagrammen.

	x % N.	$T_p = 50.0$ c.m.	$T_p = 76.0$ c.m.	$T_p = 100.0$ c.m.	$T_p = 150.0$ c.m.
Eind-cond. punten.	0.0	83°.45	87°.26	89°.93	94°.18
	10.0	81.42	85.25	87.98	92.32
	31.5	78.65	82.40	85.05[5]	89.29
	65.3	75.86	79.41	81.95	85.97
	82.6	74.82	78.30	80.76	84.70
	100.0	73.87	77.28	79.71	83.57
Begin cond. punten.	24.3	81.79	85,46	88.04	92.15
	52.8	79.41	82.97	85.40	89.33
	74.05[5]	77.21[5]	80.66	83.08	86.93
Eind-cond. punt.	99.—	73.94	77.35	79.78	83.64

	p-x diagram voor $\frac{1}{T} = 0.01175$	
	x %	p. c.m.
Eind-cond. punten.	0.0	60.28
	10.0	74.75
	31.5	100.5
	65.3	137.9
	82.6	156.2
	100.0	174.3
Begin-cond. punten.	24.3	73.18
	52.8	96.78
	74.0[5]	124.2

TABEL 11.

$p = 50.0$ cm.				$p = 76.0$ cm.			
$a = -0.545$		$b = 1.08$		$a = -0.496$		$b = 1.06$	
T	r'	$r_{ber.}$	$r_{graf.}$	T	r'	$r_{ber.}$	$r_{graf.}$
76.00	1.74	5.36	5.37	80.00	1.34	3.87	3.85
78.00	0.605	2.01	2.01	82.00	0.534	1.64	1.65
80.00	0.247	0.879	0.869	84.00	0.227	0.725	0.718
82.00	0.0695	0.269	0.270	86.00	0.0593	0.205	0.206
$p = 100.0$ cm.				$p = 150.0$ cm.			
$a = -0.451^5$		$b = 1.04$		$a = -0.396^5$		$b = 1.03^5$	
82.00	1.825	4.82	4.81	86.00	1.85	4.32	4.32
84.00	0.706^5	1.94	1.93	88.00	0.750	1.83	1.84
86.00	0.305^5	0.869	0.872^5	90.00	0.346	0.866	0.866
88.00	0.108^6	0.323	0.324^5	92.00	0.134	0.348	0.348
$T = 85.11$ cm.							
$a = -0.466$		$b = 1.11$					
80.0	0.164	0.516	0.513				
100.0	0.446	1.27	1.26^5				
120.0	0.942	2.49	2.49				
140.0	2.067^5	5.06	5.06				

Men ziet uit de op hier boven medegedeelde tabellen, dat de waarden voor a en b in de verschillende Tx diagrammen met den druk veranderen. In elk diagram zelf is de overeenstemming tusschen berekende en gevonden waarden zeer goed.

Het verschijnsel, dat de vloeistoflijn in het px diagram (vooral aan de stikstofzijde), slechts zeer flauw gebogen loopt[1]) was ook

[1]) Wijzend op een eenvoudig gedrag van Ar tegenover stikstof.

reeds bij een reeks voorloopige (hier niet medegedeelde) bepalingen gevonden en draagt bij tot een bevestiging van onze waarnemingen betreffende de dampspanningen van stikstof (IV. 2).

Men ziet uit het p-x-diagram, dat, vooral aan de stikstofzijde, de waarden van de samenstelling van vloeistof- en dampphase niet veel van elkaar af wijken. Dat maakt, dat men den indruk krijgt, dat het fractionneeren vooral van Ar-arme mengsels niet zeer gemakkelijk zal zijn.

Beschouwt men de verandering der phasen-samenstellingen met den druk, dan ziet men, dat bij lagen druk de verschillen in samenstelling toenemen, zoodat, als men het T-x-diagram voor Ar-N bij 76.0 cM. vergelijkt met het voor luchtfractioneering door Baly [1]) gevondene, men niet zoo heel veel ongunstiger uitkomt. Uit het voorafgaande volgt echter wel, dat het verwerken van Ar-arme mengsels altijd moeilijkheden zal opleveren.

VII. *Samenvatting.*

1. Er werd een methode uitgewerkt, die ons in staat stelde, de samenstelling van Ar-N mengsels op 0,1 % of eventueel nauwkeuriger te bepalen.

2. Tusschen de uitkomsten der baroscoopbepalingen en die, verkregen door de sub 1 aangeduide methode werd een systematisch verschil gevonden, waardoor wij, onafhankelijk van Schultze (l.c.) op het denkbeeld kwamen, dat het tot nu aangegeven atoomgewicht van Argon niet geheel nauwkeurig zou zijn. Daar genoemd systematisch verschil verdwijnt bij aanname der door Schultze gevonden waarde, wordt de laatste daardoor zeer waarschijnlijk gemaakt. Een voorloopige bepaling gaf ook een waarde in goede overeenstemming met die van Schultze.

3. Nieuwe dampspannings bepalingen van zuurstof, argon en stikstof worden medegedeeld en critisch met die van andere onderzoekers vergeleken. Het triple punt van argon werd nauwkeuriger vastgesteld.

4. De eindpunten der condensatie der Ar-N-mengsels konden bepaald worden met een nauwkeurigheid overeenstemmende met 0.02° in de temperatuur.

5. Bij de beginpunten der condensatie is de nauwkeurigheid ongeveer dezelfde. De grensvolumina worden opgegeven.

6. De waarnemingen der mengsels werden aan de toestands-

[1]) Phil. Mag. **49** (1900) p. 517.

vergelijking, in den vorm $\frac{pv}{760} = RT\left(1 + \frac{B}{v}\right)$ getoest. De nauwkeurigheid in $\frac{pv}{760}$ bleek ongeveer 0,1 % te bedragen.

7. In het onderzochte temp. gebied laat zich voor de mengsels $log\, p$ lineair in $\frac{1}{T}$ voorstellen, zoowel voor de begin- als voor de eindpunten der condensatie.

8. De pv- en Tv-diagrammen worden vastgesteld. Zij blijken, wat de samenstelling van gas- (r) en vloeistofphase (r') betreft te voldoen aan de formule $log\, r' = a + b\, log\, r$

9. Uit den vorm der diagrammen worden conclusies getrokken in verband met eene eventueele gefractioneerde distillatie van Ar-N mengsels.

Het is ons zeer aangenaam ook op deze plaats den Heer G. L. F. Philips onzen welgemeenden dank te mogen uitspreken voor den van zijn zijde ondervonden daadwerkelijken steun, welke ons het verrichten van dit onderzoek mogelijk gemaakt heeft.

Tevens wenschen wij ook hier onzen hartelijken dank te betuigen aan de Heeren W. Koopman en J. Scharp de Visser, welke ons bij de uitvoering der metingen en rekeningen met toewijding ter zijde hebben gestaan.

Eindhoven. *Natuur- en Scheikundig laboratorium der N.V. Philips Gloeilampen-fabrieken.*

Geophysica. — De Heer van der Stok biedt namens Dr. E. van Everdingen eene mededeeling aan: „*De voortplanting van het geluid in de atmosfeer*".

(Mede aangeboden door den heer H. Haga.)

§ 1. Bij tal van onderzoekingen over de voortplanting over groote afstanden van krachtige geluiden, inzonderheid bij vulkaanuitbarstingen en ontploffingen, vertoonden zich deels regelmatige, deels onregelmatige afwijkingen. Steeds is de geluidsbron omsloten door een al of niet regelmatig begrensd gebied, waarin overal het geluid wordt waargenomen, lang niet altijd echter is de geluidsbron symmetrisch binnen dit gebied gelegen, en de afmetingen ervan worden zelfs niet in de eerste plaats bepaald door de intensiteit van het geluid. In vele gevallen komt daarnaast een tweede gebied van

hoorbaarheid voor, van het eerste gescheiden door een strook, waarbinnen in het geheel geen geluid wordt vernomen. Soms omvat dit gebied gedeeltelijk het eerstgenoemde, soms bestaat het slechts uit enkele geisoleerde plekken — het eenige wat men in het algemeen zeggen kan, is dat de geringste afstand tot de geluidsbron bij dit tweede gebied in den regel veel meer dan 100 KM. is, en dat de intensiteit van het geluid op den geringsten afstand volstrekt niet minder is dan aan de veel dichter bij de geluidsbron gelegen buitenste grens van het eerste gebied van hoorbaarheid.

Ter toelichting van het bovenstaande zijn op plaat I enkele van de gevallen, die het nauwkeurigst zijn onderzocht, bijeengebracht.

1. (Fig. 1.) Dynamietontploffing (15000 KG.) bij Förde in Westfalen, 14 December 1903. Onderzocht door Dr. G. von dem Borne. [1]). De kruisjes geven, evenals in alle volgende figuren, de plaatsen aan, waar geluid is gehoord; de cirkeltjes die, waar niets is gehoord.

Met één uitzondering worden de plaatsen, waar de ontploffing gehoord is, omsloten door twee grenslijnen: de eerste klein, 20 bij 50 KM. om Förde, maar verschoven naar het NW., de tweede groot, met een binnenbegrenzing op ongeveer 110 KM., naar buiten tot ongeveer 180 KM. reikend, over een sector van 90° ten O. van Förde.

2. (Fig. 2.) Dynamietontploffing (25000 KG.) bij de Jungfraubahn op 15 November 1908. Onderzocht door Dr. A. de Quervain [2]). Weer met een enkele uitzondering is het gebied der hoorbaarheid in twee deelen te verdeelen: Het eerste, zich van den Eigerbergwand, waarin de ontploffing plaats greep, ongeveer 30 KM. NO.- en NW.-waarts uitstrekkend, terwijl op 60 tot 70 KM. afstand op enkele bergtoppen nog geluid vernomen werd; het tweede, veel uitgestrekter, binnen een sector van 90° opening naar het NO., inwendig ongeveer begrensd door een cirkel met ± 140 KM. straal, naar buiten tot ongeveer 180 KM. te volgen, afgezien van geisoleerde punten op 200 en 220 KM.

In beide gevallen zijn dus de twee gebieden van hoorbaarheid gescheiden door een tusschenruimte, die Von dem Borne „Zone des Schweigens" heeft gedoopt en die we „stiltegordel" zullen noemen.

3. Een drietal uitbarstingen van den vulkaan Asama in Japan, onderzocht door S. Fujiwhara. [3])

a. (Fig. 3.) 7 December 1909. Hevige uitbarsting, waarvan het geluid en de luchtgolf op meer dan 10 KM. afstand nog hout en glas deden

[1]) Die Erdbebenwarte 4, p. 1—4, 1904.

[2]) Annalen der Schweizerischen Meteorologischen Zentralanstalt, 1908.

[3]) Bulletin Central Meteorological Observatory Japan, II, 1. 1912.

breken. Afgezien van een enkel bericht zijn alle plaatsen waar, geluid vernomen is, te omvatten door een enkele lijn, uitgaand van een punt op de kust ten Z. van den vulkaan, dicht ten oosten van den vulkaan ombuigend naar een punt op de kust ten NO. van den vulkaan, en verder natuurlijk de kust volgende. Binnen dit gebied ligt een kleiner aan de Zuidkust, waar niets is gehoord.

Opvallend is de voortplanting van het geluid naar bijna uitsluitend Oostelijke richtingen in welke richting ook de asch viel. De uiterste afstand is ongeveer 300 K.M.

b. (Fig. 4.) 25 December 1910. Minder hevige uitbarsting. Het geluid is Oostwaarts gehoord tot op 100 K.M. afstand, bovendien op 2 geïsoleerde plaatsen op 130 en 210 K.M. afstand. Westwaarts is er ongeveer alleen abnormale hoorbaarheid, die begint op 90 K.M. en tot 150 K.M. voortgaat.

c. (Fig. 5.) 4 April 1911. Eveneens een zwakke uitbarsting: Eerste hoorbaarheidsgebied klein, nergens buiten de 50 K.M. lijn; tweede gebied grooter en op 120—210 K.M. hoofdzakelijk in Westelijke richting. De dichtheid der berichten is vooral groot op 140—150 K.M. in het W.

In het geheel komen bij 9 van de 18 gevallen, die Fujiwhara onderzocht, stiltegordels voor, indien men dien naam althans wil toepassen op elk gebied van stilte, dat naar binnen en naar buiten is begrensd door gebieden van hoorbaarheid. De afstanden varieeren van 90—220 K.M., meestal tusschen 120 en 200 K.M.

4. (Fig. 6.) Een door denzelfden onderzoeker beschreven geval van een kruit- en dynamietontploffing bij Kobe op 3 April 1910. Het gebied van hoorbaarheid is enkelvoudig en veel regelmatiger dan bij de meeste vulkanische uitbarstingen, maar toch verre van symmetrisch om de geluidsbron. De in de betreffende kaart aangeduide stiltegordel is eenigszins twijfelachtig, als berustende op slechts een enkele waarneming.

5. (Fig. 7.) De ontploffing van het kruitmagazijn bij Wiener-Neustadt op 7 Juni 1912 (200.000 K.G.), onderzocht door J. N. Dörr [1]). Hierbij is het binnenste gebied van hoorbaarheid bijna uitsluitend naar de Oostzijde ontwikkeld en strekt zich daar, van verspreide berichten afgezien, tot 120 à 140 K.M. uit; het buitenste gebied ligt uitsluitend aan de Westzijde, waar het bijna een halven cirkel vormt, die bij 160 K.M. begint en zich tot 300 K.M. uitstrekt.

In fig. 2, 3 en 4 zijn uit plaatsgebrek sommige groepen van waarnemingen door één kruisje met een aantal erbij voorgesteld; hetzelfde

[1]) Wien. Sitzungs Berichte II*a*. 122, p. 1683, 1913. Meteorologische Zeitschrift, 32 p. 207, 1915.

geschiedde in fig. 7 in verband met de door DÖRR gekozen wijze van voorstelling.

§ 2. Een gedeelte van de onregelmatigheden bij de geluidsvoortplanting in bovengenoemde gevallen kan op rekening gesteld worden van de gesteldheid van het terrein. De voortplanting hoofdzakelijk naar één zijde, wat het binnenste gebied betreft, wordt somtijds ongedwongen verklaard door de aanwezigheid van gebergten, die de voortplanting naar een zijde verhinderen.

Overigens is reeds lang in elementairen vorm de theorie opgesteld, die abnormale voortplanting van het geluid in verband brengt met den invloed van verschillen in temperatuur en windsnelheid in de boven elkaar gelegen lagen der atmosfeer. Meestal is men daarbij uitgegaan van de veronderstelling, dat de geluidssnelheid in bewegende lucht gelijk is aan de vector-som van de geluidssnelheid bij windstilte en de windsnelheid, terwijl de temperatuur-invloed op de bekende wijze in rekening wordt gebracht.

FUJIWHARA [1]) heeft het probleem behandeld door opstelling der hydrodynamische vergelijkingen voor geluidsbewegingen in een bewegend medium. Aan de oplossing stellen zich echter zulke moeilijkheden in den weg, dat hij zich heeft vergenoegd met een benaderde oplossing voor het geval van de eenvoudigste onderstellingen: een windsnelheid, die op alle hoogten dezelfde richting heeft, en eenparig naar boven toe- of afneemt, en een eveneens lineaire verandering der geluidssnelheid in verband met de temperatuurveranderingen. Voor dit geval blijkt de oplossing praktisch met de bovengenoemde onderstelling overeen te komen.

Zonder tot bijzonderheden of berekeningen af te dalen is het gemakkelijk in te zien, hoe door bepaalde onderstellingen omtrent de windsnelheidsverdeeling volgens de verticaal, eigenaardigheden van de geluidsvoortplanting, inzonderheid de stiltegordel, kunnen worden verklaard.

De invloed van de temperatuur, die gemiddeld naar boven afneemt, is een vermindering van de geluidssnelheid, die de geluidsstralen dus van de aarde doet afkrommen. Elke straal, die ook maar iets van de horizontale richting afwijkt, moet zich dientengevolge steeds sneller van de aarde verwijderen, en dit is de reden voor de betrekkelijk geringe hoorbaarheid van geluiden in de vrije natuur onder normale omstandigheden. Een wind, bijv. uit het Z.W., die naar boven toeneemt, kan dit temperatuureffect opheffen en tot een toenemen naar boven van de geluidssnelheid bij voortplanting

[1]) l. c. p. 24.

naar het N.O. voeren — de geluidsstralen zijn dan naar de aarde gekromd; bij lineaire verandering van de geluidssnelheid is de kromtestraal in elk punt der baan $\frac{V_a}{c}$ als V_a de geluidssnelheid in het hoogste punt der baan en c de verandering der snelheid per eenheid van lengte is. Tot op grooten afstand in N.O.-lijke richting kan dan het geluid, na een weg door de atmosfeer met geringe wrijving en betrekkelijk gering intensiteitsverlies, naar de aarde terugkeeren.

Onderstelt men nu echter, dat op een bepaalde hoogte die toeneming van de windsnelheid ophoudt of in een afneming overgaat, (resp. dat de ZW.-wind in NW. of een nog noordelijker richting overgaat), dan zal de straal, wiens hoogste punt juist op de bedoelde hoogte ligt, de laatste zijn, die nog tot de aarde terugkeert. Een iets steilere straal wordt boven dat niveau naar boven gekromd en kan voorloopig niet naar de aarde terugkeeren. Neemt men op grootere hoogte weer een windtoename uit ZW.-richting aan, dan kan opnieuw een kromming naar de aarde optreden en op grooten afstand weer een straal de aarde bereiken.

Naar het ZW. wordt door een toenemenden ZW.-wind de kromming van den straal van de aarde af versterkt. Daar zal dus zeer weinig geluid de aarde bereiken. Maar komt op grootere hoogte een krachtige wind in NO.-lijke richting, dan is het mogelijk, op een grooteren afstand weer een tweede geluidszone aan te treffen.

In een richting loodrecht op den wind komt bij eerste benadering geen wijziging in de normale voortplanting.

In beginsel is er tegen deze wijze van verklaring weinig aan te voeren; de onderstellingen omtrent windtoename in de hoogte, die gemaakt zijn, moeten somtijds niet onwaarschijnlijk worden geacht. Maar er zijn ons geen gevallen bekend, waarin, op grond van *metingen* of zelfs schattingen van de windsnelheid op groote hoogte boven de waarnemingsplaats, *bewezen* is, dat de eigenaardigheden van de geluidsvoortplanting door de windvariaties geheel worden verklaard.

§ 3. Een geheel ander gezichtspunt is geopend door de onderstelling van VON DEM BORNE [1]), dat het voorkomen van stiltegordels, althans in sommige gevallen, zou moeten worden toegeschreven aan de verandering in de samenstelling der atmosfeer, die het gevolg is van de ongelijke afneming van de partieele drukkingen van de bestanddeelen der atmosfeer.

[1]) Physikalische Zeitschrift, **11** p. 483, 1910.

Indien geen menging door convectiestroomen voorkwam, zou elk der samenstellende gassen van de atmosfeer geheel naar zijn eigen wetten een atmosfeer vormen, waarvan de druk p op de hoogte h bij benadering gegeven wordt door een formule als

$$log\, p = log\, p_0 - \frac{h T_0}{H T}.$$

Het gevolg hiervan moet zijn, dat op groote hoogte de zwaarste gassen slechts tot een uiterst gering percentage voorkomen en geleidelijk de lichtste bestanddeelen, waarvan waterstof de meest bekende is, gaan overheerschen. De convectiestroomen brengen hierin alleen verandering voor zoover de onderste atmosfeer (de troposfeer) betreft. Boven 10 of 11 KM. komt (althans in de gematigde luchtstreek) weinig convectie voor en daarboven begint dan weer de wijziging in samenstelling. Boven diezelfde hoogte houdt de temperatuurdaling met de hoogte op.

Aangezien de geluidssnelheid in waterstof veel grooter is dan in stikstof en zuurstof, moet het gevolg hiervan zijn, dat op zeer groote hoogte de geluidssnelheid zooveel toeneemt, dat de geluidsstralen naar de aarde toegekromd worden. Figuur 8 geeft hiervan een beeld, berustende op bepaalde onderstellingen waarop we lager terugkomen.

De onderstellingen van VON DEM BORNE verschillen hiervan slechts quantitatief — de volkomen geleidelijke gang van de geluidsstralen past ook in zijn gedachtengang. Het is dus zeer jammer, dat het woord „totale terugkaatsing" niet vermeden is en hij en zijn medestanders, vooral WEGENER, bij herhaling van „terugkaatsing tegen de waterstofatmosfeer" hebben gesproken. Velen hebben daarom gemeend, met deze theorie te kunnen afrekenen door eenvoudig te wijzen op de geleidelijkheid der dichtheidsverandering. Onze figuur bewijst, dat ondanks die geleidelijkheid toch een scherpe grens ontstaat, waarbinnen geen geluid kan worden waargenomen, tenzij bijzondere omstandigheden een geheel afwijkenden gang van de weinig hellende stralen veroorzaken.

Zonder hier verder in te gaan op de numerieke uitkomsten welke al naar gelang van de onderstellingen over de atmosfeer worden verkregen, wijzen wij hier op de voornaamste kenmerken, die de stiltegordel volgens deze verklaring zou moeten vertoonen.

1. Men moet aan de buitengrens van den stiltegordel een relatief groote geluidsintensiteit verwachten. De geluidsintensiteit binnen het oppervlak tusschen A en B moet veel grooter zijn dan tusschen C en D.

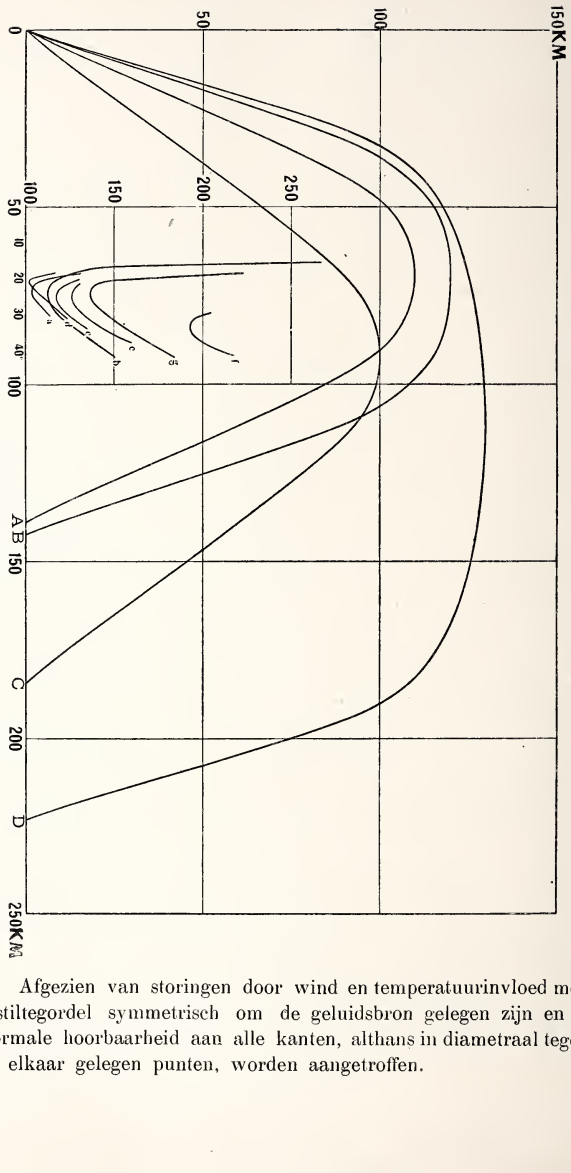


Fig. 8.

2. Afgezien van storingen door wind en temperatuurinvloed moet de stiltegordel symmetrisch om de geluidsbron gelegen zijn en de abnormale hoorbaarheid aan alle kanten, althans in diametraal tegenover elkaar gelegen punten, worden aangetroffen.

§ 4. Alvorens verder te gaan, willen wij thans de uitkomsten mededeelen van een onderzoek over de waarnemingen van kanongebulder, verricht door een aantal waarnemers van het Kon. Ned. Meteor. Instituut, tijdelijk versterkt door andere medewerkers, welke waarnemingen tot op heden door enkelen worden voortgezet, maar vooral in de maanden October-Februari vrij talrijk zijn geweest. Een voorloopig bericht over de uitkomsten voor 8 October verscheen in het tijdschrift „Hemel en Dampkring" van October 1914, blz. 81 en werd gedeeltelijk overgenomen door Prof. Meinardus in het „Meteorologische Zeitschrift" van Mei 1915, blz. 199. Dit laatste artikel gaf ons de gelegenheid, het waarnemingsgebied voor den 8sten October verder O. en ZO.-waarts uit te breiden, zoodat bijna een halve cirkel om de geluidsbron bij Antwerpen werd gevormd.

Bij de buitengewone talrijkheid der afzonderlijke geluiden was er natuurlijk geen denken aan te pogen, het waarnemen van bepaalde geluiden aan scherp aangeduide oorzaken toe te schrijven. Men moest zich bepalen tot een indeeling van de berichten naar de mate van duidelijkheid, waarmede het geluid werd vernomen, de duur der waarnemingen en de zekerheid, waarmede een richting werd aangegeven. In de figuren 9 tot 15 (plaat II) is dit aangegeven door een bericht zonder bijzonderheden aan te duiden door —, een bericht van matige sterkte en veelvuldigheid der geluiden door + en de berichten van zeer zware geluiden, vergezeld van trillingen van vensterruiten en dergelijke door ∓. Een cirkeltje dat enkele malen voorkomt, beteekent, dat er een stellige verklaring is, dat *geen* kanongebulder werd vernomen.

In alle figuren zijn verder cirkels getrokken, die den afstand tot de geluidsbron aangeven

Bij de beschieting van Antwerpen, vooral krachtig van 7—9 October, was de plaats van waar de zwaarste beschieting geschiedde vrij nauwkeurig bekend, even ten N. van Mechelen. Voor de andere gevallen, waarin betrekkelijk talrijke berichten inkwamen, moest eerst worden nagegaan van welk gedeelte van het gevechtsterrein het geluid afkomstig kon zijn geweest. Van groot nut bij dit onderzoek was een volledig exemplaar van de mail-editie van de „Nieuwe Rotterdamsche Courant" en van de nummers van die courant voor perioden van 10 dagen vanaf den gekozen datum, door bemiddeling van den Heer van Manen, redacteur dier courant, afgestaan door Mej. Dr. Ch. van Manen. Gaarne betuigen wij hen, ook te dezer plaatse, onzen hartelijken dank voor hun medewerking. Tevens werd gebruik gemaakt van de Kronieken van den Oorlog, samengesteld door de „Times".

Door combinatie van de berichten van verschillende zijden, mocht het in elk geval wel gelukken een grooten graad van zekerheid te verkrijgen omtrent de oorzaak van bijzonder sterke oorlogsgeruchten. Voor de zeegevechten waren de plaatsbepalingen tamelijk vaag, maar zal toch de aangegeven plaats niet ver van de ware zijn. Wij zullen hier achtereenvolgens de datums vermelden.

7—9 October. Bombardement van Antwerpen.

17 ,, Zeegevecht op de Noordzee, eindigende met de vernietiging van 4 Duitsche torpedojagers.

18 ,, Eerste beschieting van de Duitsche stellingen aan de Yser door *Engelsch scheepsgeschut.*

22 ,, Hevig gevecht op de lijn Oostende—Nieuwpoort – Yperen.

24 ,, Hevig gevecht aan het *Yserkanaal,* (*Y*) waarbij de Duitschers over de Yser dringen. Zwaar gevecht ten O. van *Yperen* (Y_p) en ten Z. van *Rijssel.*

28 ,, Zwaar Engelsch scheepsgeschut (30 cM.) beschiet Duitsche zware artillerie in Vlaanderen.

1 November. Hevige aanval der Duitschers op Yperen. Engelsch scheepsgeschut in actie. Hevig vechten bij Dixmuiden, aan de Lys en bij *Messines.*

24 Januari. Zeeslag op de Noordzee, waarbij de „Blücher" wordt tot zinken gebracht.

Op één der teekeningen (fig. 11) zijn de vermoedelijke plaats van het Engelsche scheepsgeschut en de in de bovenstaande lijst vermelde plaatsen met de beginletters aangegeven; verder is bij de cirkels aangegeven door dezelfde letter, om welke plaats die zijn getrokken.

§ 5. *De Stiltegordel.*

Het kaartje van 8 October (7 en 9 October met minder waarnemingen geven volmaakt hetzelfde beeld) geeft een bijzonder duidelijk voorbeeld van een stiltegordel te zien. Al is er een enkel bericht in ons land binnen de cirkels met 100 en met 158 K.M. straal, deze komen niet in aanmerking tegenover de talrijke berichten binnen den cirkel met 100 en buiten dien van 158 K.M. straal, en vooral opmerkelijk is, dat op den zeer grooten afstand voorbij 158 KM. weer berichten verschijnen, waarbij van trillende vensterruiten en dergelijke wordt gesproken, iets waarvan binnen den stiltegordel geen sprake is.

Enkele waarnemers gaven te kennen, dat het geluid onder een vrij grooten hoek met den horizon aankwam.

De geheel zelfstandig door Meinardus verzamelde berichten

passen volkomen in het kader van de Hollandsche; in de buurt van Kleef zijn enkele berichten binnen den cirkel van 158 KM., waarbij echter in aanmerking is te nemen, dat deze berichten eerst verscheidene dagen na het beleg van Antwerpen zijn ingewonnen, en in verband met een voorloopig courantenbericht suggestie of datumverwarring niet geheel is uitgesloten, waarvan hier te lande geen sprake kan zijn. Neemt men in aanmerking, dat in latere gevallen ook de lichtschepen „Schouwenbank" en „Maas" berichten hebben ingezonden, dan mogen wij zeggen, dat de binnenste cirkel ongeveer over 180° is vastgesteld, de buitenste over meer dan 90°.

Het is deze symmetrie ten opzichte van de geluidsbron, welke zich aanstonds verzet tegen elke poging, om dezen stiltegordel door windinvloed te verklaren. Elke wind, die over eenigen afstand dezelfde richting houdt, moet als grens van het hoorbaarheidsgebied een lijn opleveren, die minder gekromd is, dan de cirkel om de geluidsbron door het punt, waar de straal in de richting van den wind de aarde bereikt [1]). Daarvan vertoont zich hier geen spoor. We zullen later zien, dat ook de meteorologische waarnemingen geen aanleiding geven, om het terugkeeren van het geluid op 160 KM. afstand en verder aan windinvloed toe te schrijven. Terwijl dit dus een steun scheen te zijn voor VON DEM BORNE's opvatting, was de afstand daarmede eenigszins in tegenspraak. Immers VON DEM BORNE berekende, dat de kortste afstand, waarop de door de hooge atmosfeer teruggebogen stralen de aarde bereiken moesten, 114 KM. was.

Men zou kunnen meenen, dat meteorologische toestanden oorzaak konden zijn, dat een afwijkende waarde voor den minimum-afstand werd gevonden. Bij berekening van de te verwachten invloeden blijkt alras, dat hiervan weinig te merken moet zijn. Wij komen daarop in § 8 terug en zullen eerst onderzoeken, of op andere dagen het verschijnsel van den stiltegordel zich eveneens voordeed en of daarbij andere afstanden werden opgemerkt. Wij zullen achtereenvolgens de verschillende datums bespreken.

§ 6. 17 *October*. Het beginpunt van het gevecht is aangenomen

[1]) Voor een richting een hoek φ afwijkend van die van den wind wordt immers de geluidssnelheid op de hoogte van de maximale windsnelheid $V_\varphi = V_1 + V\cos\varphi$; de aanvangshoek van den straal, die daar horizontaal wordt, is dus bepaald door $\sin\alpha_\varphi = \frac{V_0}{V_1 + V\cos\varphi}$. Naarmate φ grooter wordt, neemt $\sin\alpha_\varphi$ toe en ieder element van de geluidsbaan is langer, naarmate φ grooter wordt. Bij een bepaalde waarde van φ kan α_φ onbestaanbaar worden; dan ligt het gebied van abnormale hoorbaarheid, dat bij deze windverdeeling hoort, binnen een bepaalden sector.

in verband met het bericht van de „Drathning Sophia", die opgaf zich te bevinden op 3°45′ O. L. en 53°3′ N. B. en in het Westen zich het gevecht ontwikkelen zag, dat in Noordelijke richting werd voortgezet.

De berichten in het Zuiden zijn afkomstig van het gevechtsterrein in België of Noord-Frankrijk en geven ook meerendeels een Zuidelijke richting als herkomst op. De 3 berichten uit Groningen en Friesland onderscheiden zich in de eerste plaats door den waarnemingstijd, die in den namiddag tusschen 2 en 4 uur valt, dus juist op den tijd van het gevecht op de Noordzee, en geven N. W.-lijke en Z. W.-lijke richtingen aan. De afstand der westelijkste waarnemingsplaatsen tot de lijn, waarlangs het gevecht plaats greep, is ongeveer 160 K. M. Blijkbaar heeft zich de eerste hoorbaarheidszône niet tot aan de eilandenreeks uitgestrekt.

18 *October*. Het Engelsche scheepsgeschut werd gemeld te vuren van schepen, die 4 K. M. uit de kust bij Nieuwpoort lagen.

Tegenover de betrekkelijk weinige berichten uit Zeeland valt op de talrijkheid der berichten in Zuid-Holland, die beginnen voorbij de lijn van 160 K. M. om Yperen, op welke lijn een bericht van trillende ramen voorkomt. De berichten van zwaar geluid bij de 196 K. M.-lijn zijn in verband gebracht met het scheepsgeschut. Men zal zien, dat een afstand van omstreeks 200 K. M. iedere maal een rol speelt wanneer dit geschut in actie is geweest.

22 *October*. Buitengewoon zwaar was op dezen dag het kanongebulder in Zeeland — volgens een waarnemer sterker dan tijdens het bombardement van Antwerpen. De waarnemingen bij Zierikzee en Stavenisse, waarvan de een zeer zwaar geluid, de andere niets heeft vernomen, kunnen erop wijzen, dat een of andere oorzaak een scherpe grens stelde aan dit eerste hoorbaarheidsgebied. De omstandigheid, dat de waarneming te Zierikzee op een lichttoren geschiedde, kan echter van invloed zijn geweest.

Bij het plotseling ophouden van berichten voorbij 100 K. M. is des te sprekender het weer optreden op omstreeks 160 K. M., waar ook van zwaar geluid (bij Noordwijk) wordt gesproken. Of het tweede hoorbaarheidsgebied naar buiten zoo scherp begrensd was als het schijnt, is twijfelachtig. In Limburg loopt de lijn van 218 K.M. langs onze landsgrens, en over het algemeen zijn de berichten spaarzaam.

24 *October*. In vergelijking met het eenvoudige beeld van 22 October schijnt deze dag aanvankelijk zeer verward. De hier bijna voor het eerst optredende berichten langs den Nieuwen Waterweg, vinden echter hun natuurlijke verklaring in de gevechten bij Rijssel — er zijn hier twee stiltegordels en beide worden naar buiten

begrensd door een cirkel, die een straal heeft niet ver van 160 K.M. Het is onzeker of de lijn van 200 K.M. hier eenige beteekenis heeft.

28 *October*. Volgens de berichten hebben niet minder dan 16 Engelsche oorlogsschepen aan de beschieting van de Vlaamsche kust deelgenomen en was 30 c.M. geschut daarbij in actie.

Toch werd ditmaal in Zeeland weinig vernomen. Des te sterker was het oorlogsgerucht op grooten afstand. De lijn van 160 K. M. speelt weer een zekere rol, maar die van 200 K. M. is ook duidelijk aangegeven. De berichten uit Groningen geven een Noordelijke herkomst op, maar tot Kampen en Dalmsholte is blijkbaar het geluid van de scheepskanonnen doorgedrongen.

1 *November*. Hevige gevechten op zeer verwijderde plaatsen: de zware geluiden zijn, behalve in Zeeuwsch Vlaanderen, te vinden op de 160 K. M. lijn voor het scheepsgeschut; van stiltegordels is heel weinig te constateeren, maar bij zoo verspreide zware gevechten ook niet veel te wachten.

24 *Januari*. De plaatsbepaling van het gevecht berust op overeenstemmende berichten van Engelsche en Duitsche zijde, die het eind van het gevecht, waarbij vermoedelijk het zwaarst geschoten is, stellen op 40 zeemijlen ten Westen van Helgoland. Ook in dit geval is er geen eigenlijke stiltegordel; letten we echter op de berichten van zware geluiden, die hier vrij talrijk zijn, dan ontbreken die geluiden tusschen de cirkels van 118 en 175 K. M. om het eindpunt van het gevecht, terwijl zij vrij talrijk zijn in Noord-Holland bij de lijn van 198 K. M. Er is dus voldoende aanduiding van een versterkte hoorbaarheid voorbij 160 K. M.

Vatten we dit alles samen, dan meenen we te mogen zeggen, dat in vele dezer gevallen een versterkte hoorbaarheid is vastgesteld omstreeks de 160 *K. M. lijn, en dat daarbuiten méér kanongebulder is vernomen dan in de* 40 *of* 60 *K. M. breede strook aan de binnenzijde van dien cirkel.*

In geen der gevallen is er een duidelijke aanwijzing voor een eenzijdige, asymmetrische voortplanting van het geluid, maar de berichten zijn slechts zelden talrijk genoeg geweest, om hieromtrent zekere besluiten te kunnen trekken.

§ 7. Met het voorgaande is o.i. duidelijk aangetoond, dat onder de zeer uiteenloopende meteorologische omstandigheden, hier te lande op de genoemde dagen voorgekomen, van een stiltegordel, die reeds bij 114 K. M. zou eindigen, nimmer sprake is. Overigens echter beantwoordt het beeld in vele opzichte aan dat, hetwelk de theorie van Von dem Borne doet verwachten. De vraag rees dus, hoe het

te verklaren zou zijn, dat die theorie quantitatief niet opgaat.

Zooals reeds werd opgemerkt, kunnen meteorologische omstandigheden weinig veranderen aan den minimumafstand. Er blijft dus weinig anders over dan de hypothesen over de samenstelling der atmosfeer, die aan VON DEM BORNE's berekening ten grondslag liggen, te kritiseeren.

VON DEM BORNE neemt aan het oppervlak de temperatuur 280° abs., op 12 KM. hoogte 220 abs. en verder constant. Bij de toelichting van zijn formules zet hij voorop, dat tot 12 KM. het moleculairgewicht der lucht onveranderd blijft tengevolge van convectiestroomen; boven die hoogte neemt iedere partieele gasdruk af overeenkomstig zijn moleculairgewicht. De partieele drukkingen op 10 KM. hoogte zijn aan VON HANN [1]) ontleend; daarbij schijnt echter de invloed der menging, ofschoon die wel genoemd wordt, niet in aanmerking genomen te zijn, hetgeen hoofdzakelijk van invloed is op het percentage waterstof, dat zonder menging op 10 KM. reeds $3^1/_2$ maal grooter is geworden. Op het moleculairgewicht in de onderste 20 KM. heeft dit heel weinig invloed, op groote hoogte echter wordt het verschil zeer merkbaar. Ten slotte is de berekening sterk vereenvoudigd door de atmosfeer op te vatten als opgebouwd uit twee gassen: waterstof en een denkbeeldig gas met een moleculairgewicht 28,6. Voor het gehalte aan waterstof aan het oppervlak neemt HANN 0.01 % aan; verder leiden we uit VON DEM BORNE's figuur af:

0	20	40	60	80	100 KM.
0.01	0.1	3.0	37.2	94.4	98.6 %

De kortste afstand, waarop geluidstralen weer naar de aarde kunnen terugkeeren, is bij deze onderstelling 114 KM., waarbij de geluidsstraal op 75 KM. hoogte horizontaal wordt.

Van de wijze van berekening der geluidswegen vermeldt VON DEM BORNE alleen, dat ze langwijlig was en slechts terloops werd uitgevoerd, zoodat de gegeven uitkomsten voorloopig waren. Toen het bij een eerste narekening gebleken was, dat juist in de nabijheid van het hoogste punt der baan de berekening vrij nauwkeurig moest worden uitgevoerd, om geen groote fouten over te laten, werd een rekenwijze gezocht, die, zonder al te tijdroovend te zijn, toch uitkomsten gaf, die voor de horizontale projectie der geluidsstralen op ongeveer 1 K.M. nauwkeurig zouden zijn.

In het algemeen werd daarvoor deze weg gevolgd:

[1]) Lehrbuch der Meteorologie, 2te Auflage. p. 7, 1905. In den derden druk (1914) zijn ook de lager te noemen berekeningen van HUMPHREYS vermeld.

De samenstelling der atmosfeer werd, onder verschillende veronderstellingen, waarover lager, van 10 tot 10 K.M. berekend, door boven 10 K.M. de partieele drukking van elk gas te doen afnemen volgens de wet:

$$log\, p = log\, p_0 - \frac{hT_0}{HT},$$

waarvan de beteekenis voldoende bekend is. Boven 20 K.M. werd $T = 215$ genomen, van 10—20 K.M. 223, van 0 tot 10 K.M. 255°.[1])

Uit de zoo verkregen samenstelling werd het moleculairgewicht berekend en daaruit de geluidssnelheid volgens de formule:

$$V = V_0 \sqrt{\frac{T}{T_0}\frac{\mu_0}{\mu}}$$

Uit een grafische voorstelling van deze snelheden werden nu de geluidssnelheden op 5, 15, 25 KM. enz. afgelezen, en ter vereenvoudiging van de berekening aangenomen, dat een voldoende benadering voor het minder gekromde stuk der baan werd verkregen door deze snelheden voor telkens 10 KM. als standvastig aan te nemen.

Uitgaande van een of andere beginzenithsafstand α_0 van den straal wordt dan α_h gevonden uit $sin\, \alpha_0 : sin\, \alpha_h = V_0 : V_h$, terwijl de horizontale projectie der geluidsstralen wordt gevonden als $\Sigma\, 10\, tg\, \alpha_h$.

In het sterker gekromde stuk van den straal en vooral waar deze bijna horizontaal wordt, zou deze methode echter te groote fouten geven. Het bleek, dat tot op de laatste 5 KM. hoogte voldoende nauwkeurigheid werd bereikt door de berekening met stappen van 1 KM. in plaats van 10 KM. te doen en daartoe de geluidssnelheid bij elken heelen kilometer af te lezen en de middelwaarde in rekening te brengen, hetgeen practisch neerkomt op het berekenen van 11 stappen, waarvan de 1ste en 11de slechts voor de helft tellen.

Maar ook dit zou bij de laatste kilometers fouten geven, immers nadert de tg. bij 90° tot ∞.

Om hier een eenvoudige benadering te verkrijgen, werd gebruik gemaakt van een vereenvoudiging der differentiaalvergelijking bij de onderstelling, dat de geluidssnelheid in dit gedeelte lineair verandert, dus voor te stellen is door $v = v_n - ch$.

Noemt men de coordinaten van een punt der baan, uitgaande van het hoogste punt der baan als oorsprong, x en h dan is

$$cotg\ \ = \frac{dh}{dx} \qquad sin\, \alpha = \frac{v}{v_n} = 1 - \frac{c}{v_n} h = 1 - c'h$$

$$cos\, \alpha = \sqrt{2c'h - c'^2 h^2}$$

[1]) Dit laatste overeenkomstig Hann, l.c. p. 8.

$$dx = dh\ tg\ \alpha = \frac{(1 - c'h)\ dh}{\sqrt{2c'h - c'^2h^2}}$$

$$x = \frac{1}{c'} \sqrt{2c'h - c'^2h^2}\Big|_0^h = h\sqrt{\frac{2v_n}{v_n\ \ v_h} - 1}.$$

Bij nader onderzoek blijkt, dat de geluidsbaan in dit geval een cirkel is, waarvan de kromtestraal $= \frac{1}{c'} = \frac{v_n}{c}$.

De hiermede verkregen benadering is vooral groot in de buurt van den straal, die op den kortsten afstand van de geluidsbron de aarde bereikt, omdat deze omkeert in het gebied, waar de geluidssnelheid het snelst verandert en de geluidssnelheidskromme dus een buigpunt vertoont.

Deze rekenmethode werd ook toegepast op de uitkomsten, door VON DEM BORNE grafisch medegedeeld voor de geluidssnelheid bij zijn onderstellingen. Ofschoon de orde van grootte voor de afstanden, waarop de straal op de aarde terugkeert dezelfde blijft, worden alle afstanden en daarmede de straal van den stiltegordel niet onbelangrijk kleiner. Wij geven alleen de uitkomsten in de nabijheid van dit punt:

	α.	Hoogte H, waar de straal horizontaal wordt.	Terugkeer op de aarde op afstand D.
a.	30°56′	75 KM.	114 KM.
	24°27′	80	103
	20°53′	85	109
	19°12′	90	131

In ieder geval worden dus waarden voor de grens van den stiltegordel gevonden, ver van die in de praktijk aangetroffen.

In de eerste plaats kwamen nu verder in aanmerking de door andere schrijvers reeds gemaakte onderstellingen over de samenstelling van de atmosfeer.

b. WEGENER's[1]) hypothese over het voorkomen van geocoronium in de atmosfeer.

WEGENER neemt aan het aardoppervlak het veel lagere waterstofgehalte 0.0033 % naar RAYLEIGH, maar brengt de menging door convectiestroomen niet in rekening. Daar VON DEM BORNE dit eigenlijk ook niet of althans slechts zeer ten deele heeft gedaan, blijven de percentages waterstof bij WEGENER veel lager.

	0	20	40	60	80	100 KM.
Waterstof	0.0033	0.0	1	12	55	67
Geocoronium	—	—	—	5	19	29

[1]) A. WEGENER, Beiträge zur Geophysik, **11**, p. 104, 1912.

Gedeeltelijk wordt het geringe gehalte aan waterstof hier vergoed door het hypothetische geocoronium, aangezien dit 5 maal lichter zou zijn dan waterstof. In hoofdzaak is dan ook de stralengang voor het geluid niet veel verschillend, daar deze beheerscht wordt door de snelle daling van het moleculairgewicht tusschen 60 en 80 KM.

De grens van den stiltegordel wordt aangegeven door de volgende bijeenbehoorende waarden:

α	H.	D.
16°43′	105	148
20°26′	95	118
31°44′	82.7	121
42°32′	77.2	151

Vereenigt men deze gegevens in een grafische voorstelling, (Fig. 8) dan vindt men als grens van den stiltegordel 115 KM. bij ongeveer 25° aanvangshoek van den geluidsstraal.

Ook dit cijfer is dus ver beneden de 160 KM. Terloops mogeworden opgemerkt, dat de toevoeging van het geocoronium de dichtheid op de hoogten tusschen 80 en 90 KM., waar de omkeering van de geluidsbaan plaats vindt, sneller doet afnemen, dientengevolge de geluidssnelheid sneller toeneemt, wat tot verkorting van den afstand bijdraagt. Indien dus inderdaad de stiltegordel bij zijn ongestoord optreden bij 160 KM. eindigt, spreekt dat niet ten gunste van Wegener's onderstelling en zou in ieder geval moeten worden besloten, dat de hoeveelheid geocoronium veel geringer is, dan door Wegener wordt aangenomen.

c. Humphreys' [1]) berekening, waarbij de menging in de onderste 11 KM. in rekening is gebracht, maar het gehalte aan waterstof aan het oppervlak weer op 0.01 wordt gesteld.

De temperatuur werd gesteld op 284° absoluut aan het oppervlak, daarna 6° per KM. afnemende tot 11 KM. en verder gelijk aan 218° absoluut.

Humphreys' berekening is niet overal met dezelfde nauwkeurigheid uitgevoerd, waardoor zijn cijfers eenigszins onregelmatig verloopen. Uitgaande van zijn grondonderstelling vinden we de volgende gehalten voor waterstof:

0	20	40	60	80	100 KM.
0.01	0.04	0.7	10.7	67.7	97.3

Ook dit maakt voor den geluidsstraal niet veel uit, en we vinden op dezelfde wijze als vroeger:

[1]) W. J. Humphreys. Bulletin Mount Weather 2, p. 66, 1909.

a	H.	D.
34°27′	85	135
27°18′	90	118
22°47′	95	120
20°25′	100	131.

De grens van den stiltegordel komt dan weer op 116 KM. bij 25° hoek.

Aangezien de onderstellingen van WEGENER en HUMPHREYS, afgezien van geocoronium, in hoofdzaak op twee punten verschillen: het waterstofgehalte aan het oppervlak en de invloed der menging in de onderste 10 of 11 KM., werden, om den invloed van elk dezer factoren in het licht te stellen, ook berekeningen uitgevoerd:

d. Volgens WEGENER's hypothesen, maar met 0.01% waterstof zooals HANN en HUMPHREYS aannemen (waardoor dus de hoeveelheid geocoronium, die op 200 KM. hoogte gelijkgesteld wordt met die van waterstof, veel grooter wordt).

e. Zonder geocoronium maar met het waterstofpercentage van WEGENER en bovendien menging tot 10 KM.

Op grootere hoogten worden dan de percentages waterstof:

	0	20	40	60	80	100	120 KM.
d.	0.01	0.14	2.6	30.4	68.7	70.5	67.0
e.	0.0033	0.014	0.25	5.2	42.3	91.0	98.2

Deze onderstellingen loopen wat de hoeveelheid waterstof betreft het meest uiteen, hetgeen vooral op 60 KM. van beteekenis wordt.

De stralengang wordt dan gekenschetst door de volgende cijfers:

	a	H.	D.
d.	31°5′	75	124
	23°29′	81.7	106
	20°38′	85	102
	18°27′	90	119
e.	38°48′	90	160
	30°32′	95	133
	25° 4′	100	126
	21°49′	105	131

Minimum afstand voor c: ± 102 d: ± 126

Men ziet hoe de vermindering van de hoeveelheid waterstof er toe voert, dat de grens van den stiltegordel verder weg schuift. De vraag deed zich dus voor of er reden bestond om een nog geringere hoeveelheid waterstof aan te nemen.

Dit blijkt inderdaad het geval te zijn. De bepaling van CLAUDE[1]), waarbij zeer groote hoeveelheden lucht werden vloeibaar gemaakt, voerde tot de uitkomst, dat het volume-percentage waterstof in de atmosfeer aan het aardoppervlak slechts 0.0001 zou zijn, tegenover 0.0005 Helium. Voor de drie zeldzame gassen Neon, Helium en Waterstof samen werd 0.0021 gevonden.

De jongste bepalingen van deze bestanddeelen werden verricht door ERDMANN[2]) bij de luchtmonsters, op verschillende hoogten in de atmosfeer verzameld tijdens de grootste nabijheid tot de aarde van den staart van de komeet van HALLEY op 18/19 Mei 1910. De hoeveelheid lucht was hier hoogstens 650 cM³. Per Liter werd 26 tot 37 mM³. van de genoemde gassen aangetroffen; alleen voor de hoogten 4500 en 8000 kon daarin waterstof spectroscopisch worden aangetoond, het duidelijkst in het laatste geval. Aan het oppervlak blijft dus het gehalte aan waterstof ver beneden 0.0026.

Uit het met grooter hoogte stijgende gehalte aan edele gassen mag worden afgeleid, dat de menging door convectiestroomen niet volkomen is; de stijging is echter vrij onregelmatig en zwakker, dan zonder menging zou moeten worden verwacht; wegens de onzekerheid der bepalingen en het onbekende percentage waterstof is de graad der menging niet nader te berekenen.

Ook een andere overweging voert ertoe, in de hoogere lagen met de mogelijkheid van een veel geringer percentage waterstof te rekenen. Men heeft langen tijd op grond van de kinetische gastheorie de mogelijkheid betwijfeld, dat waterstof in de atmosfeer der aarde aanwezig zou kunnen blijven; nu die aanwezigheid in de onderste lagen zonder twijfel is aangetoond, heeft men op de mogelijkheid gewezen, dat de waterstof aan het aardoppervlak voortdurend wordt voortgebracht, bijv. uit brongassen en dergelijke. Indien dit juist is, zou het kunnen zijn, dat in hoogere lagen ingevolge de krachtige ultraviolette straling een vereeniging met zuurstof plaats vond, en dientengevolge het waterstofpercentage in die hoogere lagen veel geringer uitviel, dan op grond van de gaswetten zou moeten worden aangenomen.

Om den invloed van de vermindering in waterstofgehalte verder na te gaan, werd eerst berekend hoe de stralengang zou zijn als er in het geheel geen waterstof was. Het bestanddeel, dat dan vanwege het geringe moleculairgewicht het eerst in aanmerking komt is Helium. Uitgaande van het door HANN aangenomen cijfer van

[1]) G. CLAUDE, C.R. 148 p. 1454, 1909.

[2]) ERDMANN, Ergebn. d. Arb. d. K. P. Aeron. Obs. Lindenberg, 6. p. 227, 1911.

0,00015 % Helium aan het aardoppervlak, komen we tot de volgende samenstelling der atmosfeer:

	0	20	40	60	80	100	120	140	KM.
N	78.03	81.8	87.5	91.5	92.9	78.5	23.8	2.2	
O	20.99	17.7	12.3	8.4	5.5	3.0	0.6	—	
Ar	0.94	0.5	0.2	—	—	—	—	—	
He	0.00015	—	—	0.1	1.6	18.5	75.6	97.8	

Aangezien de overgang van de stikstof- op de heliumatmosfeer op veel grootere hoogte geschiedt dan die naar de waterstofatmosfeer en de geluidssnelheid bovendien geleidelijker verandert, worden de geluidsstralen nu hooger en minder gekromd. De uitkomsten zijn:

f.	α	H.	D.
	42°18′	120	218
	35° 8′	125	193
	31°30′	130	196

De grens ligt op ongeveer 190 KM. voor stralen met een aanvangshoek van 34°.

Om tot een grens van 160 KM. te komen moet men dus een klein gehalte voor waterstof in de hoogere lagen aannemen. Dat dit gehalte zeer gering moet zijn, blijkt uit de berekening, die bij wijze van proef werd uitgevoerd met een gehalte, 6 maal kleiner dan het kleinste tot dusver in onze berekeningen aangenomen: nl. 0.00055 %.

Dit geeft als samenstelling:

	0	20	40	60	80	100	120	140	KM.
N	78.03	81.8	87.5	90.8	82.6	28.9	2.5	0.2	
O	20.99	17.7	12.3	8.3	4.9	1.1	0.1	—	
Ar	0.94	0.5	0.2	—	—	—	—	—	
H	0.00055	—	—	0.7	10.9	63.1	89.6	93.1	
He	0.00015	—	—	0.1	1.4	6.8	7.9	6.7	

en voor de geluidswegen:

g.	α	H.	D.
	42°33′	100	184
	27°41′	110	139
	21° 8′	120	142
	19°20′	130	223

De grens valt hier bij 136 KM. voor 25° aanvangshoek. Het is deze berekening, welke ten grondslag ligt aan figuur 8.

Volgens een ruwe interpolatie zou de grens van 160 KM. bereikt worden bij een percentage waterstof, overeenkomende met

0.0001 aan het oppervlak. Het zou geen zin hebben deze schatting nauwkeuriger te maken, aangezien bij alle bovenstaande berekeningen sommige factoren, bijv. de kromming van het aardoppervlak, buiten rekening zijn gelaten en de uitkomsten dus geen absolute waarde hebben. Bovendien blijkt, dat men tegenwoordig een grooter gehalte aan Helium aanneemt dan wij aan Hann en anderen ontleenden. Toen Prof. E. Cohen zoo vriendelijk was geweest mijn aandacht op het onderzoek van Claude te vestigen, ontbrak de tijd om nog een berekening met een ongeveer driemaal hooger Heliumgehalte uit te voeren. De orde van grootte van onze uitkomst zal daardoor echter niet veranderen, en het berekende percentage waterstof zal zeer dicht blijven bij het door Claude bepaalde.

§ 8. Wij hebben de berekeningen omtrent de geluidsbanen in rustende lucht met eenige uitvoerigheid behandeld, om duidelijk te maken, dat de gegevens betreffende de samenstelling der atmosfeer allerminst zoo nauwkeurig bekend zijn, dat men de verklaring van von dem Borne zou kunnen verwerpen, alleen omdat de grens van den stiltegordel niet op 114 KM. ligt, zooals diens berekening aangaf. Het komt ons voor, dat men bij de bestaande onzekerheid hieromtrent, meer gewicht moet toekennen aan de *gedaante* van den stiltegordel en aan de geluidsverdeeling aan zijn grens dan aan de absolute afmetingen — en wij hebben er reeds op gewezen, dat in deze opzichten de uitkomsten van 8 October zeer ten gunste van die verklaring spreken. Waar de Quervain [1]) beweert, dat ook in dit geval niet is bewezen, dat de stiltegordel den cirkelvorm vertoont, kan dat alleen slaan op de afwezigheid van berichten uit het Zuiden, die voldoende door de ligging van het Zuidelijke gevechtsterrein wordt verklaard. Maar hij verzuimt daarbij op te merken, dat reeds de halfcirkelvormige gedaante, die uit de ingekomen berichten volgt, ja zelfs een cirkelvorm over 90°, in strijd is met hetgeen te wachten is bij een windinvloed, voldoende om het geluid op 160 KM. van de bron tot de aarde te doen terugkeeren.

Zooals uit het voorafgaande reeds bleek, is onze meening, dat de twee verklaringen van den stiltegordel, die we kortheidshalve de physische en de meteorologische zouden kunnen noemen, beide juist zijn en naast elkander moeten worden toegepast. De vraag doet zich dan voor: hoe wijzigt zich in hoofdzaak de stralengang, bijv.

[1]) Die Umschau **19**, No. 27, 1915. Hierin wordt een geval van zeer uitgebreide hoorbaarheid van geschutvuur in den Sundgau op 25 December 1914 beschreven, waarbij de voortplanting vrij asymmetrisch en de stiltegordel van weinig beteekenis is.

in geval g, wanneer de lucht niet in rust is of sterke storingen van den temperatuurgang voorkomen?

Wij zien daarbij voorloopig af van de stralen, die met geringe helling beginnen en die het meest zullen bijdragen tot de hoorbaarheid in het eerste gebied, en letten op de stralen in de buurt van 25° zenithsafstand, die bij de grens van den stiltegordel den grond weer bereiken. In de tweede plaats bedenken we, dat wind- en temperatuurstoringen bijna uitsluitend beperkt zullen zijn tot de onderste 10 KM., althans in de gematigde luchtstreek — in de stratosfeer komen geen *sterke* windveranderingen of temperatuurveranderingen voor. Dan kunnen we reeds zonder in details af te dalen inzien, dat zelfs zeer sterke storingen in de onderste lagen weinig invloed kunnen uitoefenen op de plaats van den stiltegordel. Neemt men bijv. een windtoename van 0.5 M. per 100 M., zooals o.a. DE QUERVAIN in zijn geval onderstelt, dan wordt de geluidssnelheid op 10 KM. hoogte met 50 M. vermeerderd voor de horizontale voortplanting in de windrichting, met $50 \sin 25°$ of 21 M. slechts voor een straal, die ongeveer 25° zenithsafstand heeft. De geluidssnelheden in het geval g worden daardoor op 10 KM. in de verhouding 1 : 1.07 vermeerderd, hetgeen de helling daar ter plaatse slechts van 22°37′ in 24°13′ verandert. Dit zou toch een vrij grooten invloed op de grens van den stiltegordel kunnen hebben, wanneer niet voor de verdere voortplanting de rol van den straal met 25° aanvangshoek werd overgenomen door den straal, die met ongeveer 23°30′ begint en die met een hoek van 22°37′ de stratosfeer ingaat. De geheele verandering in den totalen horizontalen weg van de stralen met minimum afstand zal dus beperkt blijven tot hoogstens het verschil $2 \times 10 (tg.\ 23°49' - tg.\ 23°)$, d. i. ongeveer 0.32 KM.

Verandering in de temperatuurafname, zelfs zeer sterke inversies hebben op deze steile stralen al evenmin grooten invloed, temeer, waar de *gemiddelde* temperatuurdaling over 10 KM. zelden *groote* verandering ondergaat. Een plotselinge temperatuurstijging van 10° bijv., die niet meer ongedaan gemaakt werd, zou op 5 KM. hoogte de geluidssnelheid in reden van $\sqrt{\frac{295}{285}}$ verhoogen, d.i. met 1.011, waardoor de helling met 0°30′ zou veranderen. M.a.w. voor deze steile geluidsstralen is ook de hevigst gestoorde lucht als een slechte glasruit voor een lichtstraal loodrecht erop — hij gaat er bijna ongestoord door. Het geluid, door de hoogere lagen der atmosfeer teruggebogen, keert dus altijd ongeveer op denzelfden afstand op aarde terug: regelmatige vervormingen van het geluidsfront, die verband houden met de regelmatige vrij groote snelheden, die in de hoogere atmosfeer zouden kunnen voorkomen, zullen steeds op dezelfde wijze uit-

vallen, aangezien men op de bedoelde groote hoogten een vrijwel onveranderlijken bewegingstoestand mag aannemen.

§ 9. Hieruit kan reeds dadelijk de conclusie worden getrokken, dat de zonderling gevormde stiltegordels in vele van de in de inleiding aangehaalde gevallen vastgesteld, niet aan een samenwerking van de straalbuiging in de hooge atmosfeer en de storing der lage atmosfeer kunnen worden toegeschreven, maar *uitsluitend* door deze laatste moeten worden verklaard. Dat in deze en andere gevallen de regelmatige tweede hoorbaarheidszone niet voor den dag komt, zal veelal voldoende verklaard zijn, doordat dit geluid absoluut genomen vrij zwak is en gemakkelijk door op andere wijze overgebrachte geluiden wordt overdekt. Vroeger werd bovendien reeds op de mogelijkheid gewezen, dat in bepaalde richtingen aanvankelijk slechts weinig of geen geluid wordt uitgezonden. Bij de vulkaanuitbarstingen kunnen de uitgestooten heete gassen en dampen, met asch vermengd, geweldige storingen in windsnelheid en temperatuurverdeeling veroorzaken.

Intusschen zijn o. i. onder die gevallen enkele aanwijzingen voor de versterkte hoorbaarheid op afstanden van de orde van 140—170 KM.

a. Bij de dynamietontploffing aan den Eigerwand (2) aan den Bodensee, afstand juist 160 KM.

b.

7 December	1909	Asama	170	K.M.	(Fig. 3)
4 April	1911	,,	140	,,	(Fig. 5)
3 ,,	1911	,,	150	,,	
25 December	1910	,,	145	,,	(Fig. 4)
2 ,,	1912	,,	140	,,	

c. Bij de kruitontploffing te Wiener Neustadt (Fig. 7), waar de tweede zone, afgezien van sporadische waarnemingen, eerst voorbij 160 KM. begint. Of de grootste geluidsintensiteit, die hier bij 210 KM. lag, aan een bijzondere verdeeling van de geluidsenergie bij de bron zou kunnen worden toegeschreven, kan schrijver dezes niet beoordeelen.

Men zou in deze gevallen onmiddellijk kunnen beslissen, of het geluid den weg door de zeer hooge lagen der atmosfeer had afgelegd, dan wel in de onderste 10 of 20 KM. was vastgehouden, indien de voortplantingstijd nauwkeurig bekend was. Eenige gegevens daarover zijn nu inderdaad beschikbaar, maar dikwijls laat de nauwkeurigheid te wenschen over. In het geval van de ontploffing bij den Eigerwand verschillen de twee opgaven van den tijd der ontploffing uit de onmiddellijke omgeving 2 minuten en varieeren de voortplantings-

tijden voor de afstanden van 160 tot 170 KM. van 3 tot 13 minuten. Langs de door DE QUERVAIN aangenomen baan zouden voor dezen afstand 8 à 9 minuten vereischt zijn, voor een baan in geval g tot een hoogte van 115 KM. 12.5 minuut. De gemiddelde waarnemingstijd pleit dus voor een baan meer overeenkomstig die naar DE QUERVAIN; maar geheel beslissend kan men de waarneming niet noemen.

Bij de vulkaanuitbarstingen, door FUJIWHARA bestudeerd, is door de waarnemingen van een aantal meteorologische stations de onzekerheid der tijdsbepalingen niet zoo groot, ofschoon een onzekerheid van 2 minuten nog geen zeldzaamheid is. Onder deze zijn er althans twee, die van 7 December 1909 en 25 Mei 1910, waarbij op afstanden boven 140 KM. naast normale ook abnormaal groote voortplantingstijden voorkomen, terwijl in het eerste geval tijden van 15 en 16 minuten voorkomen, die zeer goed bij een voortplanting door de lagen boven 100 KM. zouden passen.

Ook in het geval van Wiener Neustadt wordt bij de groote afstanden van voortplantingstijden boven de normale melding gemaakt.

Ofschoon dus de voortplantingstijden wel eenigen steun voor de toepasselijkheid der physische verklaring geven, kan niet ontkend worden, dat de eerste indruk in het algemeen meer voor de meteorologische verklaring pleit, al kan van een beslissing nog niet gesproken worden.

Wij moeten dus wel onderstellen, dat in het geval van Antwerpen, waarbij de stiltegordel zich zoo bijzonder regelmatig vertoonde, buitengewone weersomstandigheden hebben medegewerkt om een zoo weinig gestoord beeld te geven.

Zoowel door FUJIWHARA als door DE QUERVAIN en DÖRR zijn pogingen gedaan om de abnormale uitbreiding van het geluid aan de reeds vermelde meteorologische invloeden toe te schrijven. Ongelukkigerwijs beschikten de genoemde schrijvers bijna nooit over eenigermate voldoende gegevens omtrent den toestand der hoogere luchtlagen, zoodat zij zich veelal met onderstellingen of theoretische bespiegelingen moesten behelpen. Zoo neemt bijv. DE QUERVAIN tot verklaring van zijn geval aan, dat van 4000 tot 11000 Meter hoogte een Z.W.-wind, toenemende tot een snelheid van 35 Meter per seconde voorkwam, terwijl de hier te lande verrichte waarnemingen van Ci.-wolken op den 15den Ci. in het NW. gaven (waarschijnlijk uit het NW. opkomend), den 16den en 17den inderdaad een vrij sterke beweging uit WNW. (17 Meter op 10.000 M.) werd geconstateerd, terwijl beschouwing van het weerkaartje in verband met de beweging der isallobaren eerder in de tusschengelegen lagen een beweging uit het ZO. zou doen vermoeden. Indien de geluidsstralen inderdaad den weg

uitsluitend door de lagere atmosfeer hebben afgelegd, zijn wij eerder geneigd aan den invloed van een sterke inversie in het ACu-niveau te denken, zooals er veel lager dien dag boven Lindenberg een werd waargenomen. Wat hiervan zij, waarnemingen omtrent de windbeweging in de hoogte boven 4000 M. in Zwitserland ontbreken.

Bij de bovenbehandelde gevallen van geschutvuur in Nederland is gelukkig in eenige gevallen een grootere zekerheid voorhanden. Wij vatten de verkregen waarnemingen van wolken, loodsballonwaarnemingen, vlieger- en ballonwaarnemingen voor de genoemde dagen in een tabel samen en zullen nagaan, in hoeverre de bijzonderheden van het geluidsbeeld daardoor verklaard worden.

De tabel geeft in de eerste kolom den datum, in de tweede een kort overzicht van den weerstoestand, hoofdzakelijk de luchtdrukverdeeling. Onder het hoofd: wind- en wolkenbeweging volgen dan de wind- en wolkenwaarnemingen van de stations Helder (He), Vlissingen (Vl) en Winterswijk (Wi), waar de wolkenwaarnemingen reeds sinds 1897, en sinds 1905 dagelijks worden verricht, terwijl zij te De Bilt (De B) meer in bijzondere gevallen worden gedaan. De richting en de relatieve snelheid worden daarbij met den nephoscoop naar Besson nauwkeurig bepaald, de hoogte der wolken moet naar het type worden geschat en is eenvoudigheidshalve voor de lagere wolken op 1000, voor de Strato-Cumulus (St-Cu) op 2000, voor de Alto-Cumulus (A-Cu) op 3000 en voor de Cirrus op 10000 Meter gesteld. Met behulp van deze onderstelling kon de snelheid dan in Meters per secunde worden berekend. De werkelijke snelheden kunnen voor de lagere wolken ongeveer van 0.5 tot 1.4 maal de opgegevene bedragen, ingevolge afwijkende hoogte; bij de hoogere zullen de afwijkingen wel tot 20 % beperkt blijven. Voor de windrichtingen zijn de internationale teekens N., E., S. en W. gebezigd.

Een aanvulling van deze schattingen door meer exacte metingen, die in loodsballon-, kabelballon- of vliegerwaarnemingen kunnen bestaan, is dus wel gewenscht. Jammer genoeg hebben de eerstgenoemde waarnemingen in October sterk geleden onder de moeilijkheid, in oorlogstijd loodsballons te verkrijgen, een moeilijkheid, die eerst later is opgelost. De vlieger- en kabelballonwaarnemingen te Soesterberg (S) lijden nog steeds sterk onder het gemis van een eigen terrein, waarover de langdurige onderhandelingen eerst dezer dagen slaagden. Ter aanvulling zijn daarom onder het hoofd: "Wind- en temperatuurverdeeling" de waarnemingen te Hamburg, Lindenberg en Friedrichshafen, voor zoover thans reeds beschikbaar, ter hulp genomen. De laatstgenoemde zijn reeds definitief gepu-

bliceerd [1]), de eerste komen slechts onvolledig op de Duitsche dagelijksche weerberichten voor en zullen dus later aanmerkelijk uitgebreid, wellicht ook verbeterd kunnen worden. Namiddag-waarnemingen zijn door een index p bij het station aangeduid.

Op 8 *October* was vanaf het St.-Cu niveau tot aan de hoogte waarop de Ci. dreven nagenoeg geen windtoename, en in ieder geval geen toenemende ZW.-lijke wind, zooals die vereischt wordt om stralen die met eenige elevatie de geluidsbron verlaten naar de aarde terug te brengen. Tot 2000 Meter worden geen S.-komponenten aangetroffen, en eerst bij Helder W.-wind van eenige beteekenis. De richting der Ci., bij Vlissingen waargenomen, staat ongeveer $\perp$ op de voornaamste voortplantingsrichting. Bij de ligging van den hoogen druk was in het algemeen niet anders te verwachten. De abnormale hoorbaarheid tot op $\pm$ 210 KM. is dus aan windtoename in de troposfeer niet toe te schrijven. Nu zou men kunnen veronderstellen, dat in de stratosfeer een toenemende SW.-stroom heerschte of een afnemende NE. en dat deze oorzaak was, dat de geluidstralen, vrijwel recht in de troposfeer, zich in de stratosfeer kromden. De geringste afstand, waarop de stralen op de aarde konden terugkeeren, wordt dan bepaald door de hoogte tot waartoe men den wind laat toenemen en het bedrag der toename. Maar daarmede kan nooit iets anders worden verkregen dan een buiging van de stralen, die zich in de richting van den wind bewegen. Voor een straal $\perp$ daarop is het effect vrijwel nul, en de buitenste hoorbaarheidszone is geen cirkel, maar moet zwakker gekromd, wellicht zelfs andersom gebogen worden, zoodat een halve cirkel, zooals onze figuur 9 aangeeft, op die wijze in het geheel niet te verklaren is. (zie de noot op p. 829).

Het is hier de plaats om nog eens te wijzen op een eigenaardige gevolgtrekking, die men uit de theorie van de buiging der geluidsstralen ingevolge de temperatuursvermindering met de hoogte moet maken. In het normale geval van temperatuurdaling bij verheffing boven den grond zijn de geluidsstralen van de aarde af gekromd. Stralen, die met een zeer geringe elevatie beginnen, verwijderen zich dus steeds sneller van de aarde. Het gevolg hiervan moet zijn, dat hoorbaarheid op grooteren afstand alleen mogelijk is, als de geluidsbron op eenige hoogte boven het oppervlak is gelegen en er geluidsstralen zijn, die met een negatieve helling beginnen. De noodzakelijkheid, sprekers in openlucht-vergaderingen op een verhooging te doen

[1]) Ergebnisse der Arbeiten der Drachenstation am Bodensee im Jahre 1914. Stuttgart 1915.

plaatsnemen en met een klankbord boven het hoofd, berust natuurlijk op hetzelfde verschijnsel.

Indien nu de hoorbaarheid op grooten afstand op 8 October niet aan den wind te danken was, waarnit wordt dan de groote uitbreiding van den eersten geluidskring verklaard?

Hierop wordt het antwoord gegeven door de kabelballonoplatingen te Soesterberg op 7 en 8 October. Op den 7den werd een zeer sterke inversie aangetroffen op 1700—2200 Meter hoogte, nl. een stijging van 0°,4 op 9°,9. Op den 8sten was de inversie iets hooger, 2500—3000, en afgenomen tot 3.8 → 10.8 of iets minder.

De luchtlagen, die op den 7den zich boven Soesterberg bevonden en die inversie vertoonden, verplaatsten zich Zuidwaarts met geringe snelheid, ongeveer 2 Meter per seconde of 7 K.M. per uur. In verband met de waarnemingen te Friedrichshafen en Hamburg en met de temperatuurverdeeling is het vrij zeker, dat de Zuidelijke beweging zich tot België uitstrekte en geruimen tijd aanhield. In 24 uur zou dus een afstand van 168 K.M. zijn afgelegd, zoodat de luchtmassa's zich toen boven België bevonden.

Er is alle reden om aan te nemen, dat vooral in de morgenuren, toen de oppervlaktetemperatuur zeer laag daalde, de temperatuur op omstreeks 2000 Meter hoogte aanzienlijk hooger was, dan die aan den grond, en op den middag slechts zeer weinig lager. Onder zulke omstandigheden konden 's ochtends geluidsstralen onder een helling van 9° nog aan de grens van de inversielaag naar de aarde teruggebogen worden, waarbij deze op ruim 12 K.M. afstand weer tot de aarde terugkeerden, indien we gemakshalve terugkaatsing aannemen. Stralen met kleinere helling zouden op grootere afstanden terugkeeren; en dit kon meerdere malen herhaald worden, zoodat de stralen tusschen de aarde en de inversielaag heen en weer golfden, totdat òf de energie uitgeput raakte òf de inversielaag ophield of afnam en de stralen dan verder de ruimte ingingen. Aangenomen mag worden dat bij de zeer groote invalshoeken, die aan de discontinuïteitslaag voorkomen, een aanzienlijk deel van de geluidsenergie aan de teruggekaatste stralen ten goede komt, vooral daar de hemel op 7 en 8 October hier te lande overal zwaar bewolkt of betrokken was.

Resumeerende kunnen we zeggen, dat de meteorologische omstandigheden op 8 October buitengewoon gunstig waren voor een verre voortplanting van het geluid in het gebied, dat de geluidsbron omgaf, maar dat stralen, die met groote elevatie aanvingen, in de onderste lagen in het geheel niet werden gestoord, zoodat een terugkeer naar de aarde alleen in verband met de gewijzigde samenstelling der atmosfeer in hoogere lagen kon plaats vinden.

17 *October*. Ook ditmaal is voor steile stralen bijna geen buiging te verwachten in de onderste 10 K. M.; de windtoename van N. E. ± 5 Meter tot S 10 Meter bij de Ci. heft de buiging van de aarde af, ingevolge de normale temperatuurdaling, niet op. Ook de inversies zijn van weinig beteekenis, althans hier te lande en in Lindenberg. De temperatuur stijgt lang niet tot de hoogte der oppervlaktetemperatuur.

Van het oorlogsgerucht uit Vlaanderen wordt dan ook weinig hier te lande vernomen, in Zeeuwsch Vlaanderen in het geheel niets.

De zeeslag op de Noordzee wordt te Helder en verder in Noord-Holland ook niet vernomen; de Zuidelijke beweging der Ci. was ook niet geschikt om een afbuiging van stralen uit Westelijke richting te veroorzaken. Voor het ontwijfelbaar gehoorde geluid in Friesland en Groningen blijft dus geen andere verklaring over dan de terugbuiging in de hoogere atmosfeerlagen.

18 *October*. Cirrus-waarnemingen zijn niet tot onze kennis gekomen; in verband met den toestand van den vorigen dag en het feit, dat de hooge drukking toenemende was, mag men echter aannemen, dat geen zeer groote snelheden in hoogere lagen voorkwamen. Er was dus alleen een toeneming van den NE.-wind tot het ACu.-niveau op ± 3000 Meter, een toeneming beslist ongunstig voor het terugbuigen van het geluid naar de aarde in de troposfeer, maar van weinig invloed op de kromming der geluidsstralen in de hooge atmosfeer. De ESE.-wind, waargenomen bij vermoedelijk zeer hooge ACu, heeft geen invloed op de geluidsvoortplanting in NE.-lijke richting, zooals die op dien dag werd waargenomen. Inversies zullen in onze omgeving van weinig beteekenis geweest zijn.

Dat de naar boven toenemende NE.-wind ongunstig was voor de voortplanting nabij den grond, blijkt duidelijk uit de schaarschte van berichten uit Zeeland, waartegenover de talrijke berichten, zelfs van zwaar gebulder, voorbij 160 KM. opvallen.

Voor het eerst treedt hier op een aanduiding van de lijn van versterkte hoorbaarheid op ongeveer 200 KM. van de plaats, waar het Engelsche scheepsgeschut in actie was. Indien dat geschut inderdaad op dien afstand het best hoorbaar was, zou men moeten aannemen, dat de zeer steile geluidsstralen, die voor den minimumafstand vereischt worden, bij dit geschut met minder energie bedeeld zijn dan de minder steile, die voor een afstand van 200 KM. noodig zijn. In hoeverre deze onderstelling juist is, kunnen wij niet nagaan, maar a priori lijkt het niet onwaarschijnlijk, dat de geluidsverdeeling over de verschillende aanvangshoeken niet gelijkmatig is. Bij het

gerucht van het gevechtsterrein te land, waar ook zeer steil geschut bij voorkomt, zal de verdeeling ongetwijfeld regelmatiger zijn.

22 *October*. De Zuidoostelijke wind aan den grond gaat over in een sterkere Zuidelijke, die tot op het ACu.-niveau toeneemt.

Het gevolg is duidelijk in Zeeland te zien: talrijke berichten van zwaar kanongebulder, volgens enkele waarnemers sterker dan bij het beleg van Antwerpen. Maar deze voortplanting strekt zich niet verder uit dan tot ± 100 K.M., daarna ziet men een duidelijken stiltegordel. De geluiden voorbij 160 K.M. aan windinvloed toe te schrijven, zou weer uiterst willekeurig zijn — er is tot op het Ci-niveau weinig verandering in de windsnelheid waargenomen en wij weten, dat een sterke toename van de windsnelheid tot op dit niveau zou vereischt zijn, om een terugbuiging van het geluid mogelijk te maken. Inversies van beteekenis ontbraken reeds verder Oostelijk en die in het depressiegebied zullen allicht nog van minder beteekenis geweest zijn. De verklaring door terugbuiging in hoogere lagen ontmoet daarentegen geen moeilijkheden.

24 *October*. Noch de temperatuurverdeeling, noch de windverdeeling boven ons land waren bijzonder gunstig voor een voortplanting van het geluid langs het aardoppervlak of in de onderste lagen. Het aantal berichten, maar vooral ook de intensiteit der geluiden in Zeeland zijn dan ook minder dan op 22 October; vermoedelijk is de vrij sterke Zuidelijke luchtstroom, die boven den Oostenwind in Zeeland woei, de reden van de betrekkelijk vrij talrijke berichten uit die streek. In verband met de geringere talrijkheid van de berichten uit Zeeland, moeten de plotseling op dien dag op de Zuid-Hollandsche eilanden en langs den N. Waterweg waargenomen geluiden stellig tot een tweede hoòrbaarheidsgebied behoord hebben om Rijssel, waarvan de afstand weer in de buurt van 160 K.M. is.

28 *October*. Inversies zijn vermoedelijk in onze nabijheid van geen beteekenis geweest. De windtoename bij het ACu-niveau is ook geringer dan op 22 October, toen de benedenwind SE. was en dus de geheele SW. wind als windtoename kon gelden, terwijl thans reeds op vrij geringe hoogte boven den grond een SW. wind waait, die dan betrekkelijk weinig toeneemt tot op 2 en 3 KM. Zoo kan het verklaard worden, dat men in Zeeland zoo weinig vernam, terwijl het scheepsgeschut zich van ± 160 KM. tot 300 KM. deed hooren. In dit geval kan de mogelijkheid, dat een windtoename in het Ci.-niveau mede in het spel was, niet worden ontkend, maar is het waarschijnlijk, dat die de stralen op grooter afstand dan 160 KM. tot de aarde terugvoerde. Bijzonder talrijk

zijn de berichten bij den 200 KM.-cirkel, zooals telkens bij het scheepsgeschut werd waargenomen.

1 *November*. Er is een sterke windtoename naar boven, maar steeds in SE. richting, dus $\perp$-de richting van het oorlogsterrein naar ons land, zoodat voor de terugbuiging van het gehuid naar de aarde in deze richting geen invloed te wachten was. Voor een voortplanting uit het Zuiden en nog meer uit het SE. zou wel eenige invloed te wachten zijn en het is mogelijk, dat het tamelijk verwarde beeld, dat de berichten dien dag opleveren, moet worden toegeschreven aan oorlogsgeruchten uit veel Zuidelijker streken, die ditmaal door den krachtigen bovenwind, bijv. uit de omstreken van het Argonnerwoud naar ons land werden gevoerd. De inversies, buitengewoon sterk te Lindenberg, moeten wegens de hoogere oppervlakte-temperatuur hier te lande zwakker geweest zijn.

24 *Januari*. De inversie is betrekkelijk sterk te Lindenberg; wegens den Zondag is evenals 18 Oct. en 1 Nov. uit ons land geen waarneming beschikbaar. In verband met de ligging van de hooge drukking is de onderstelling niet gewaagd, dat boven de Noordzee de inversie eveneens aanwezig was en wellicht tot grooter bedrag. De Bilt, Helder en Vlissingen hadden den geheelen dag betrokken lucht en de temperatuur steeg slechts tot 2°, resp. 3°.5 en 3°. Boven de mistlaag zal wellicht een dergelijke of iets hoogere temperatuur geheerscht hebben. Het is dus mogelijk, dat weinig hellende stralen boven het Noorden van Groningen de inversielaag bereikten en, geholpen door een toenemende N. komponent van den wind, daar teruggebogen werden. Wij laten daarom in het midden, of het zwakke geluid op de plaats, waar zich anders de stiltegordel zou vertoond hebben aan geheel horizontale voortplanting of aan teruggebogen, weinig hellende stralen moet worden toegeschreven. De krachtige geluiden op 170—200 KM. echter, die daar vrij plotseling optreden, zijn moeilijk anders dan door voortplanting door de hoogere atmosfeer te verklaren.

Samenvatting.

1. In de literatuur der laatste jaren worden vrij vele gevallen beschreven, waarbij volgens nauwkeurig onderzoek bij de voortplanting van zware gelniden door de atmosfeer een „stiltegordel" optreedt. Bij het kanongebulder tijdens het beleg van Antwerpen (7—9 October 1914) vertoont zich een dergelijke stiltegordel in buitengewoon regelmatigen vorm, terwijl op een aantal andere dagen van hevige land- en zeegevechten eveneens min of meer duidelijke stiltegordels zijn aan te wijzen.

2. De beide theoriën ter verklaring van stiltegordels opgesteld: Verklaring door invloed van wind en temperatuurverandering met de hoogte (o.a. Mohn, Rayleigh, Fujiwhara), en verklaring door de gewijzigde samenstelling der atmosfeer in zeer hooge lagen (Von dem Borne) geven stiltegordels van zeer verschillend karakter. De meteorologische theorie moet o.a. asymmetrie ten opzichte der geluidsbron doen verwachten en verschil tusschen twee onderling loodrechte richtingen en laat allerlei afstanden toe; de physische eischt volledige symmetrie ten opzichte van de geluidsbron. Aangetoond werd, dat deze laatste eigenaardigheid ook grootendeels bewaard blijft, wanneer vrij aanmerkelijke onregelmatigheden van temperatuur- en windverdeeling voorkomen, en dat de buitenste straal van den stiltegordel daarbij slechts zeer weinig verandert.

3. Ofschoon bij gebrek aan waarnemingen in de meeste gevallen het bewijs niet te leveren is, moet worden aangenomen, dat de meeste goed beschreven gevallen van stiltegordels door meteorologische oorzaken zijn teweeggebracht.

4. De meteorologische waarnemingen in hoogere luchtlagen in en nabij ons land verricht op de in dit onderzoek beschreven dagen kunnen van de waargenomen stiltegordels geen verklaring geven, al zijn zij voldoende om de groote verschillen in het eerste, normale hoorbaarheidsgebied te verklaren.

5. Voor de physische verklaring van deze stiltegordels pleit, dat de afstand van zijn grens tot de waarschijnlijke geluidsbron steeds in de nabijheid van 160 K.M. is geweest, en dat merkbare afwijkingen van den cirkelvorm niet zijn vastgesteld.

6. Het bedrag van 160 K.M. is niet in overeenstemming met de onderstelling, waarop von dem Borne zijn berekening heeft gebaseerd, en evenmin met andere tot dusver door meteorologen gepubliceerde onderstellingen, maar komt goed overeen met het veel geringere waterstofgehalte der atmosfeer volgens Claude, indien men aanneemt, dat tot op 10 K.M. hoogte de samenstelling der atmosfeer nog geen wijziging van beteekenis ondergaat.

7. Een gehalte aan geocoronium, als door Wegener werd aangenomen, is met de uitkomsten van dit onderzoek in strijd. Indien geocoronium in de atmosfeer aanwezig is, moet onzes inziens het bedrag daarvan veel geringer zijn dan door Wegener is aangenomen.

Voor de boekerij worden ten geschenke aangeboden:

1. Door den Heer J. Böeseken een exemplaar van zijn werk getiteld: „Koolwaterstoffen." 1e gedeelte.

2. Door den Heer H. J. Hamburger een exemplaar der dissertatie van den Heer J. Ouweleen: „Over den invloed van serum op de phagocytose".

3. Door den Heer E. F. van de Sande Bakhuyzen een exemplaar van het 1e stuk van den XIen Band der „Annalen der Sternwarte in Leiden".

De vergadering wordt gesloten.

ERRATA.

Vergadering van 26 Juni 1915.

pag. 364 r. 7. v. o. staat: „druk", lees: „druk, vermenigvuldigd met de functioneele doorsnede".

„ 366 De getallen in de laatste kolom van Tabel I op r. 14, 17, 21, 22, 23, 24, 25, 28, 29 en 30 v. o. moeten alle met 1 in de laatste decimaal vermeerderd worden.

„ 369 r. 6 v. b. staat: „af", lees: „toe".
r. 7 v. b. „ „minimum", lees: „maximum".
r. 8 v. b. „ „aan te groeien", lees: „te dalen".

„ 366, 367 en 368, tabellen. Lees voor het opschrift van de derde kolom: „Gewichten drukbalans in K.G. vermeerderd met den atmospherischen druk" en voor het opschrift van de vijfde kolom: „Reciproke functioneele doorsnede in cM ^{2}".

Zie verder de Engelsche vertaling in Proceedings Sept. 1915.

MPERATUURVERDEELING

2000	3000	4000	Inversies
2° NNW. 2			1510—2220 0.4 → 9.9
6			
NW. 8			
8.9 NNW. 5			—0.1 NNW. 9
2.3 NE. 7	—6.4 NNE. 10	—8.6 N. 12	1820 - 1930 —3.2 → —2.0 3190—3240 —7.0 → —6.2
5 C.			1100—1300 7.0 → 8.3 2450—2950 3.8 → 10.8 ?
7.4 N. 3			
4.0 N. 3			
0.1 NNE. 2—3	—3.0 NNE. 9	—9.6 NNE. 8	510—630 1.6 → 2.2 1400—1520 —1.3 → 1.1 2660—2760 —2.3 → —1.4
2 NNE. 6			1530—1600 1.4 → 6.5
0 SW 2	—2.5 SW. 2		122—300 6.6 → 7.6 1000—1800 2.8 → 4.8
2 C.	—2.8 C.		1220—1550 1.8 → 5.2
8 SSW. 3	0.8 SSW. 3	0.7 SSW. 5	930—1310 5.2 → 11.3

Voor de boekerij worden ten geschenke aangeboden:

1. Door den Heer J. Böeseken een exemplaar van zijn werk getiteld: „Koolwaterstoffen." 1e gedeelte.

2. Door den Heer H. J. Hamburger een exemplaar der dissertatie van den Heer J. Ouweleen: „Over den invloed van serum op de phagocytose".

3. Door den Heer E. F. van de Sande Bakhuyzen een exemplaar van het 1e stuk van den XIen Band der „Annalen der Sternwarte in Leiden".

De vergadering wordt gesloten.

ERRATA.

Vergadering van 26 Juni 1915.

pag. 364 r. 7. v. o. staat: „druk", lees: „druk, vermenigvuldigd met de functioneele doorsnede".

„ 366 De getallen in de laatste kolom van Tabel I op r. 14, 17, 21, 22, 23, 24, 25, 28, 29 en 30 v. o. moeten alle met 1 in de laatste decimaal vermeerderd worden.

„ 369 r. 6 v. b. staat: „af", lees: „toe".
r. 7 v. b. „ „minimum", lees: „maximum".
r. 8 v. b. „ „aan te groeien", lees: „te dalen".

„ 366, 367 en 368, tabellen. Lees voor het opschrift van de derde kolom: „Gewichten drukbalans in K.G. vermeerderd met den atmospherischen druk" en voor het opschrift van de vijfde kolom: „Reciproke functioneele doorsnede in cM ^{2}".

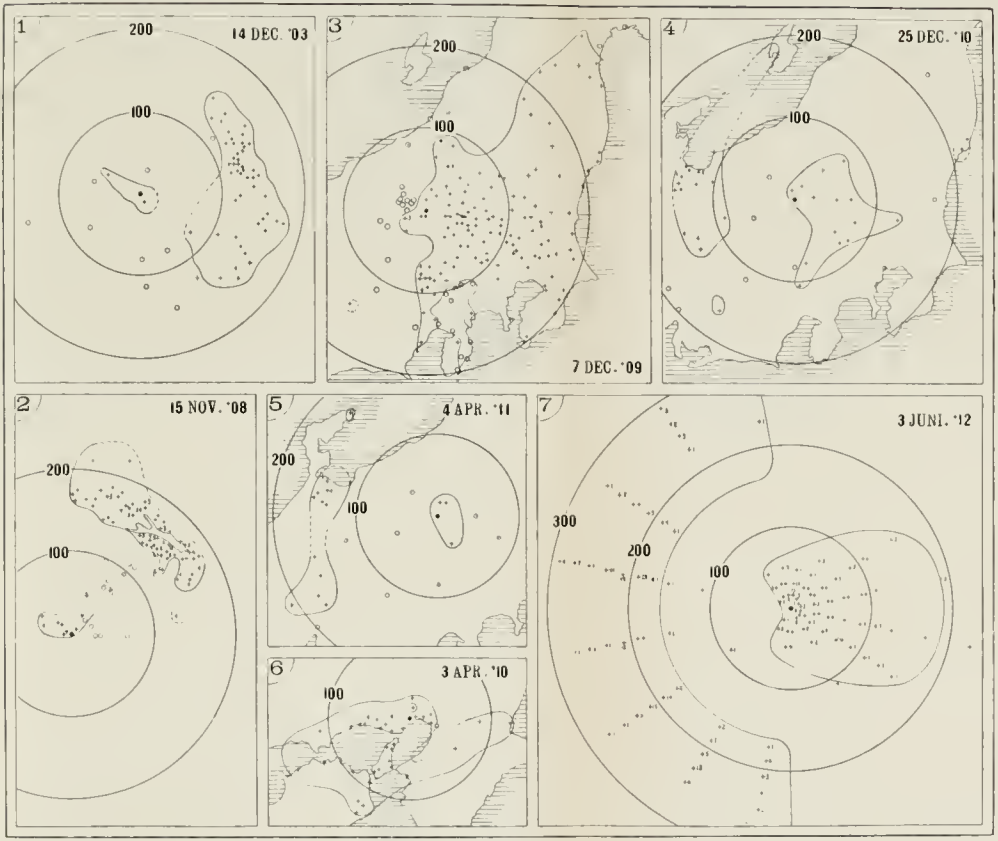
Zie verder de Engelsche vertaling in Proceedings Sept. 1915.

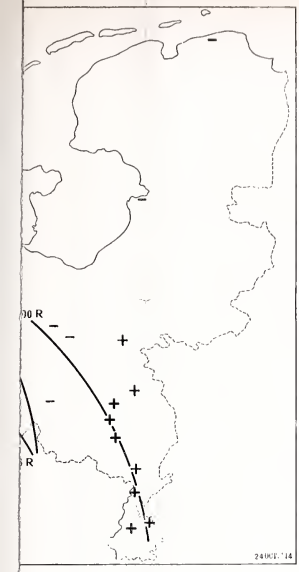
WIND- EN WOLKENBEWEGING

DATUM	WEERSTOESTAND	Station	Oppervlakte	Wolken: Lage ± 1000 M.	Wolken: Middelbare 2000–3000 M.	Wolken: Hooge ± 10.000 M.
1914						
7 October	Hooge drukking over West-Europa boven 770 mM., centrum over de Zuidelijke Noordzee. Ondiepe depressies in het hooge Noorden.	He.	N-NW. 1-2	Cu. W. 4	St. Cu. N. 60 W. 5 A. Cu. N. 5 W. 14	Ci. N. 6 E. 28
		Vl.	NE. 2–4 (van 9–6 verand.)		St. Cu. NE. 10 A. Cu. N. 30 E. 11–17	
		Wi.	S–SW. 1-3		St. Cu. N. 10 E. 8	
8 October	Als boven, maximum ongeveer bij Antwerpen.	He.	NW.-W 1-2		St. Cu. W. 11	
		Vl.	SSW.-W. 3-5		St. Cu N. 36 E. 7 A. Cu. N. 20 E. 7–8	Ci. E. 18 S. 11
		Wi.	W.-SW. 1-2		St. Cu. NW.-NE. 12-2	
17 October	Hooge drukking boven 770 mM. over Scandinavië, met uitloper boven 765 mM. over de Noordzee tot in Portugal en een snel in diepte toenemende depressie ten Westen van Schotland,	He.	NNE. 5–7	Cu. N. 40 E. 6	St. Cu. N. 25 E. 18	
		De B.	NE.-NNE. 3-5	Fr. Cu. N. 45 E. 10	A. Cu. N. 30 E 21	Ci S. 10
		Vl.	NE. 5–9	Fr. St. N. 60 E. 11	St. Cu. N. 30 E. 17 A. Cu N. 50 E. 15	
		Wi.	N-NNE. 3-7	Nb. N. 30 E. 7		
18 October	die 18 October reeds weer afneemt, zonder veel aan de hooge drukking te hebben veranderd. Hier te lande heerschen NE.-winden met zwaar bewolkte of betrokken lucht.	He.	NE. 3—7		St. Cu. NNE.-NE. 10-3	
		Vl.	N.-NE. 4-7	Fr. S. N. 15 E. 14	A. Cu. S. 64 E. 10 (?) A. Cu. N. 15 E 20	
		Wi.	NE. 1—5		Cu. Nb. N. 15 E. 15	
22 October	Hooge drukking boven 775 mM. over de Bothnische Golf en een depressie onder 750 mM. over Ierland, die haar invloed juist tot bij ons land uitstrekt en een betrokken lucht veroorzaakt	He.	SE. 3—5		St. Cu. S. 20 E. 11	
		Vl.	S.—SE. 6–9	Fr. S. S 11	St. Cu. S. 10 E. 10 A. Cu. S. 14	
		Wi.	SE.-ESE. 1-5		St. Cu. S.—SW. 2⁵ –6	Ci. S. W. 14
24 October	Hooge drukking boven 765 mM. over Scandinavië, depressie bij Ierland onder 755 mM. Lucht nevelig, zwaar bewolkt of betrokken, weinig regen.	He.	S. 2–4	Nb. S. 30 W. 10	St. Cu. S. 50 W. 10	
		Vl.	S–E. 3—4	Fr. Nb, Sl. S. 6	A Cu. S. 27 W. 14	
		Wi.			St. Cu. S. 20 W. 2⁵ A. Cu. W. 10 N. 5	
28 October	Hooge drukking boven 765 mM. in Noord-Scandinavië en Spanje. Vrij diepe depressie onder 745 mM. ten Noorden van Schotland, die zich tot de Middellandsche zee uitstrekt en waarvan de kern zich met groote snelheid naar Frankrijk verplaatst.	He.	SSE. 1–2 (9-lrondloopend)	Cu. S. 30 W. 2⁵	A. Cu S. 6 Cu. Nb. S. 20 W. 8	
		Vl.	S W 1–5		St. Cu. W. 40 S. 8 A. Cu. W. 35 S. 10	Ci. Cu. W 18 S.20
		Wi.	E. 1, C.		St. Cu S. 25 W. 7 A Cu. S. 30 W. 11	
1 November	Hooge drukking boven 770 mM. aan de Bothnische Golf, depressie onder 740 mM in de Golf van Biscaye. Luchtdrukverschillen in onze omgeving vrij gering, lucht zwaar bewolkt of betrokken.	He.	ESE. 3–5	St. E. 15 S. 8?		
		Vl.	SE—E. 5—10	Fr St. E. 53 S. 6	A. Cu. E. 30 S. 11	Ci. E. 28 S. 25
		Wi.	E. en W. 1—3	Fr. Nb E. 10 N. 2		
1915						
24 Januari	Hooge drukking boven 755 mM. over de Britsche Eilanden, de Noordzee en Scandinavië, depressies onder 740 mM. over IJsland en de Middellandsche zee. Lucht betrokken of nevelig, matige ENE. wind op de Noordzee, temperatuur op het land even boven het vriespunt.	He.	NE. 3—7	Nb. N. 45 E. 16?		
		Wi.	NE. 3—5			

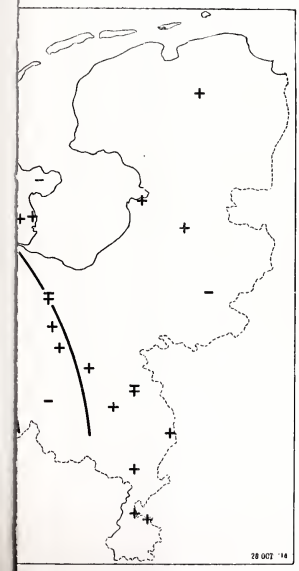
WIND- EN TEMPERATUURVERDEELING

DATUM	Station	Oppervlakte	1000	2000	3000	4000	Inversies
7 October	S.p.	11.9° SW. 2.5	3.7° NNW 2	3.2° NNW. 2			1510–2220 0.4 → 9.9
	H. (l)	NW. 2	NNW. 4	N 6			
	H.p (l)	WNW. 1	WNW. 4	NNW. 8			
	L p.	8.6 NNW. 6		–8.9 NNW. 5			–0 1 NNW. 9
	Fr.	5.4 NNE. 6	2.9 ENE. 4	- 2.3 NE. 7	–6.4 NNE. 10	–8 6 N. 12	1820 1930 –3.2 → –2.0 3190–3240 –7.0 → –6.2
	De B. (l)	0–500 W. 10 N. 4	500–1000 N. 7 E. 3				
8 October	S.p.	14.0 W. 2	6.4 WNW. ?	5.6 C			1100–1300 7.0 → 8.3 2450–2950 3.8 → 10.8 ?
	L.	4.8 SE. 2	–0.9 N. 1	–7.4 N. 3			
	L.p.	10.4 SW. 3	–0.2 NW. 2	–4.0 N. 3			
	Fr.	2.3 NNE. 4	1.0 E. 2	–0.1 NNE. 2–3	–3.0 NNE. 9	–9.6 NNE. 8	510–630 1.6 → 2.2 1400–1520 –1.3 → 1.1 2660–2760 –2.3 → –1.4
17 October	S p	12.2 NNE. 6	4 8 NE. 11	5.2 NNE. 6			1530–1600 1.4 → 6.5
	L.	6 6 NNW. 2	2.8 SW. 3	3 0 SW 2	–2.5 SW. 2		122–300 6.6 → 7.6 1000–1800 2.8 → 4.8
	L.p.	9.8 N. 3	2 6 C.	3.2 C.	–2.8 C.		1220–1550 1.8 → 5.2
	r.	8.3 NNE. 4	7.2 S. 3	7 3 SSW. 3	0.8 SSW. 3	–2.7 SSW. 5	930–1310 5.2 → 11 3 3750–3920 –3.2 → –2.2
18 October	L.p.	11.5 NE. 2	5.1 SW. 1	6.1 C.	–0.9 C.		1500–2000 3.1 → 6.1
	Fr. (l)	N. 5 E. 5	E. 2⁵				
22 October	L.	7.6 E. 3	5.2 E. 3	–1.4 SE. 1	–5 1 SE. 1		770–1000 4.8 → 5.2
	Fr.	8.4 SSE. 2	3.8 S. 1–2	0.3 WSW. 3	–6.4 W. 4	–10.2 W. 4	1030–1230 3.6 → 5.4 3340–3420 –9 2 → –8.6
24 October	De B. (l)	0 500 1000 1500 2000 2500 3000 3500 4000 4500 5000 5500 6000 S. 4 SW. 5 WSW. 6 W. 4 WNW. 9 WNW. 7 W. 5 WSW. 7 WSW 7 SW. 6 SW. 5 SW. 4					
	L.	5 6 ESE. 3	5 9 S. 3	0.5 S. 1	–3.9 WSW. 2		190–390 4.9 → 7.9
	L.p,	12.8 SE. 3	6.2 SSW. 4	2.0 C.	– 3.2 C.		
	Fr.	9.2 C.	8 0 W. 1	3 2 WSW. 2	–3.5 WSW. 4	–10.3 SW. 5 5000 M. –13.0 WSW. 3–4	700–760 8 2 → 8.8 4220–4400 –11 4 → –9.4
28 October	H. (l)	C.	WSW. 1	SW. 6			
	L.	6.6 SSW. 2	2.6 SW. 4	–1.8 SW. 4 ?			122–200 6.6 → 8.0
	L.p.	10.2 ESE. 3	4.7 S. 4	– 3.9 S. 3			
	Fr.	7.3 W. 2–3	5.9 SE. 2–3	–1.7 WSW. 3	–6.6 SW. 7	10.8 WSW. 6	560–860 6.4 → 6.8 2640–3000 –6.6
1 November	L.	3.9 ESE. 14	8.8 E. 18	5 6 SE. 14			410–590 1.5 → 11.0
	L.p.	4.6 ESE. 16	11.0 SE. 15	9.2 SE. 17			940–980 8.5 → 9.0
	Fr. (l)	S. 70 E. 2⁵	S. 40 E. 3⁵	S. 12 W. 13	S. 15 W. 20		1050–1250 8.6 → 10 2
24 Januari	L.	–1.0 E. 5	0 0 ENE. 3				730–850 –4.8 → +1 2
	L.p.	–0.5 N. 4	0.9 E. 3	–5 2 NE. 2			730–1000 –4.4 → –0.9

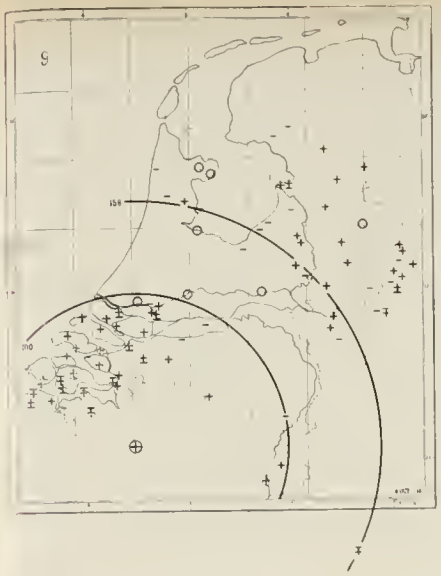

1
200
14 DEC. '03
100
3
200
100
7 DEC. '09
4
200
25 DEC. '10
100
2
15 NOV. '08
200
100
5
4 APR. '11
200
100
6
3 APR. '10
100
7
3 JUNI. '12
300
200
100



15



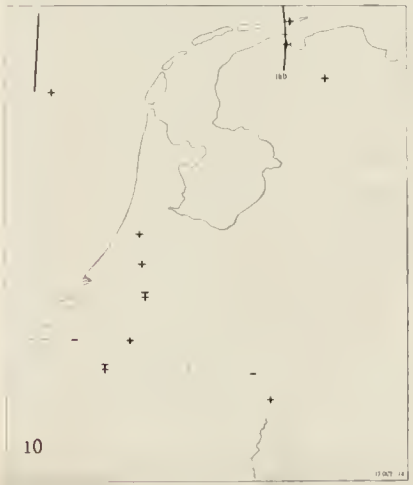
16


9

11

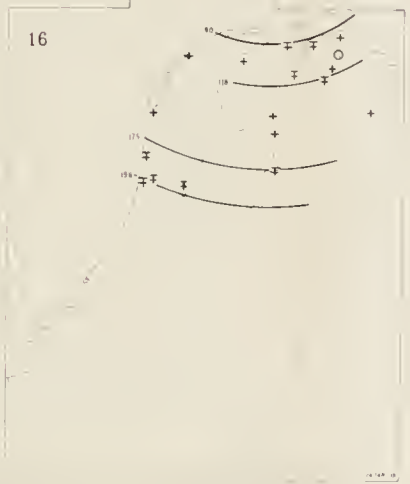
13

15


10

12

14


16

KONINKLIJKE AKADEMIE VAN WETENSCHAPPEN TE AMSTERDAM.

VERSLAG VAN DE GEWONE VERGADERING DER WIS- EN NATUURKUNDIGE AFDEELING VAN ZATERDAG 27 NOVEMBER 1915.

DEEL XXIV.

Voorzitter: de Heer H. A. LORENTZ.

Secretaris: de Heer P. ZEEMAN.

INHOUD.

Ingekomen stukken, p 852.

Tot leden der Commissie, aan welke de toewijzing der gouden medaille van het BAKHUIS ROOZEBOOM-fonds wordt opgedragen, benoemt het Bestuur der Afdeeling de Heeren F. A. H. SCHREINEMAKERS, ERNST COHEN en F. M. JAEGER, p. 853.

TINE TAMMES: „De onderlinge werking van genotypische factoren." (Medegedeeld door den Heer J. W. MOLL), p. 853.

W. H. JULIUS: „Anomale dispersie en Fraunhofersche lijnen." Weeriegging van geopperde bezwaren. (2e gedeelte), p. 865.

F. A. H. SCHREINEMAKERS: „In-, mono- en divariante evenwichten", IV, p. 878.

ERNST COHEN: „De Metastabiliteit der Elementen en Verbindingen als gevolg van Enantiotropie of Monotropie in haar beteekenis voor Chemie, Physika en Techniek." I. p. 886.

C. H. SLUITER: „De samenstelling der uit formaldoxine verkregen zoutzure zouten." (Aangeboden door de Heeren A. F. HOLLEMAN en S. HOOGEWERFF), p. 891.

O. POSTMA: „Entropie en waarschijnlijkheid." (Aangeboden door de Heeren H. A. LORENTZ en P. ZEEMAN), p. 896.

H. A. VERMEULEN: „Over het vagus en het hypoglossus areal van Phocaena Communis." (Aangeboden dóór de Heeren L. BOLK en C. WINKLER), p. 905.

F. M. JAEGER en H. S. VAN KLOOSTER: „Onderzoekingen op het Gebied der Silikaat-Chemie. IV. Enkele Gegevens betreffende de Meta- en Ortho-Silikaten der tweewaardige Metalen : Beryllium, Magnesium, Calcium, Strontium, Barium, Zink, Cadmium en Mangaan", p. 921.

A. SMITS, G. MEIJER en R. PH. BECK: Over den zwarten Fosfor." (Aangeboden door de Heeren J. D. VAN DER WAALS en P. ZEEMAN), p. 939.

P. E. VERKADE: „Het glutaconzuur," I. (Aangeboden door de Heeren J. BÖESEKEN en A. F. HOLLEMAN), p. 955.

J. E. VERSCHAFFELT: „De inwendige wrijving van vloeibaar gemaakte gassen." III. De aperiodische draaiingsbeweging van een bol in een wrijvende vloeistof. (Aangeboden door de Heeren H. KAMERLINGH ONNES en J. P. KUENEN), p. 967.

NILRATAN DHAR: „On catalysis." (Part I). (Aangeboden door de Heeren ERNST COHEN en P. VAN ROMBURGH), p. 974.

H. A. BROUWER: „Over de tektoniek der oostelijke Molukken." (Aangeboden door de Heeren G. A. F. MOLENGRAAFF en K. MARTIN), p. 987.

Aanbieding van een boekgeschenk, p. 994.

De Voorzitter herinnert er aan dat de December-vergadering is vastgesteld op 18 December a. s., p. 994.

Erratum, p. 994.

Het Proces-verbaal der vorige vergadering wordt gelezen en goedgekeurd.

Ingekomen stukken:

1. Bericht van de Heeren L. Bolk, J. Cardinaal, C. Winkler en F. A. H. Schreinemakers dat zij verhinderd zijn de vergadering bij te wonen.

2. Een schrijven van Sir David Bruce te Londen dd. 18 November l.l., waarin hij zijn dank betuigt voor de onderscheiding, door de wis- en natuurkundige Afdeeling onzer Akademie, op advies der daartoe aangewezen commissie, bestaande uit de Heeren M. W. Beijerinck, C. H. H. Spronck en G. C. J. Vosmaer, hem verleend in de hem toegewezen Leeuwenhoek-medaille, welke gonden eerepenning volgens de bepalingen der stichtingsakte om de tien jaren moet worden uitgereikt aan dien geleerde, die zich in dat tienjarig tijdvak het meest verdienstelijk heeft gemaakt op het gebied der studie van de microscopische wezens.

Daar de Heer Bruce aan de uitnoodiging der Afdeeling om in hare vergadering van 18 December a.s. zelf de medaille in ontvangst te komen nemen, geen gevolg kan geven, omdat zijne ambtsbezigheden hem verhinderen zich in dezen tijd buitenslands te begeven, zal hem de medaille worden toegezonden.

Het schrijven wordt voor kennisgeving aangenomen.

3. Eene kennisgeving namens de „Société helvétique des sciences naturelles" dat dit genootschap in de jaarvergaderingen zijner leden van 12—15 September l. l. te Genève gehouden, het feit heeft herdacht dat het een eeuw geleden (in October 1815) te Genève werd opgericht.

De ernstige tijdsomstandigheden waren oorzaak dat deze plechtigheid een strict intiem karakter heeft gedragen en tevens dat geen gevolg kon worden gegeven aan het plan om afgevaardigden van de bij de Internationale Associatie der Akademien aangesloten geleerde genootschappen, tot bijwoning van die plechtigheid uit te noodigen.

Dit ter kennis van onze Akademie brengende, verzoekt het Bestuur van het Genootschap ter herinnering aan dit eeuwfeest te willen aanvaarden een exemplaar van den te dezer gelegenheid uitgegeven feestbundel, bevattende „Notices historiques et Documents", tevens het 50ste Deel der „Nouveaux Mémoires" van het Genootschap.

Aan het Bestuur werd reeds, met eene dankzegging voor het ontvangen presentexemplaar van den feestbundel, een gelukwensch gezonden met het herdachte feit.

De Voorzitter deelt mede dat, namens het Bakhuis Rooseboom-fonds aan het Bestuur der Afdeeling is ter kennis gebracht dat het bedrag, thans beschikbaar uit de renten van dit fonds, voldoende is om te kunnen overgaan tot het toekennen van een gouden medaille, te slaan op den stempel van het fonds, zooals nader is omschreven in de akte van stichting.

Alvorens uitvoering aan dit voornemen te geven, moet, volgens de bepalingen der stichtingsakte, door het Bestuur der wis- en natuurkundige Afdeeling van de Kon. Akademie van Wetenschappen eene commissie van twee of meer leden uit die Afdeeling worden benoemd, aan welke commissie wordt opgedragen de beoordeeling aan wie(n) de medaille zal zijn toe te wijzen.

Het Bestuur wenscht ditmaal tot leden dier commissie te benoemen de Heeren F. A. H. Schreinemakers, Ernst Cohen en F. M. Jaeger.

Plantkunde. — De Heer Moll doet eene mededeeling namens Mej. Dr. Tine Tammes over: *„De onderlinge werking van genotypische factoren."*

De variëteiten van *Linum usitatissimum* L. die ik voor mijn kruisingsproeven gebruikte, vertoonen, wat de breedte van het kroonblad betreft, drie typen. Bij twee van deze is de lengte van het kroonblad echter dezelfde.

Het breedste en tevens het langste kroonblad heeft het zoogenaamde Egyptische vlas. De variabiliteitscurve en de mediane waarde zoowel van de lengte als van de breedte heb ik vroeger [1]) meegedeeld. Bij het hier te bespreken onderzoek was evenwel het gebruik van de gemiddelde waarde te verkiezen, omdat het aantal metingen in sommige gevallen niet groot kon zijn. Daar de volgende mededeeling alleen betrekking heeft op de breedte, is het voldoende slechts van deze de gemiddelde waarde op te geven. Zij bedraagt 13.4 m.M.

Onder de breedte van het kroonblad werd vroeger en wordt ook hier steeds de grootste breedte verstaan. De kleur der bloem van het Egyptische vlas is blauw, zooals vroeger herhaaldelijk werd besproken.

Het tweede type van de breedte van het kroonblad komt voor bij het gewone, in de provincie Groningen algemeen gekweekte, blauwbloeiende vlas en bij het in sommige streken van Friesland ver-

[1]) Das Verhalten fluktuierend variierender Merkmale bei der Bastardierung. Rec. d. Trav. bot. Néerl. Vol. VIII, 1911, p. 249.

bouwde witbloeiende. Deze stemmen zoowel in de lengte als in de breedte van het kroonblad met elkaar overeen. Van onder volkomen dezelfde omstandigheden gekweekte planten bedroeg de gemiddelde breedte van de kroonbladeren van 30 bloemen, afkomstig van 30 verschillende planten voor het gewone blauwe vlas 7.0 m.M. en voor het gewone witte 7.1 m.M. Het geringe verschil tusschen deze beide waarden is van geen belang hier.

Het derde type der breedte van het kroonblad komt bij een andere witbloeiende variëteit voor. Deze werd vroeger onder den naam van *Vilmorin* wit [1]) en gekroesd wit [2]) beschreven. De laatste naam werd aan deze variëteit gegeven ter onderscheiding van het gewone witte vlas, dat evenals het gewone blauwe en het Egyptische geheel vlakke kroonbladeren heeft, terwijl bij het gekroesde witte vlas de rand aan den top van het bloemblad eenigszins gekroesd en aan de zijden naar boven omgerold is. Behalve hierdoor onderscheiden de kroonbladeren zich ook nog van die van het gewone blauwe en witte vlas, doordat ze veel smaller zijn. Daar de rand alleen aan den top gekroesd is en de schijf overigens vlak, kan de grootste breedte gemakkelijk worden bepaald. Van 50 verschillende planten werd de breedte van één kroonblad gemeten; het gemiddelde bedroeg 3.3 m.M., dat is nog niet de helft van de gemiddelde waarde van het andere witte en van het gewone blauwe vlas. De lengte van het kroonblad daarentegen is ongeveer dezelfde als bij deze laatste variëteiten. De gemiddelde lengte van dezelfde 50 kroonbladeren bedroeg 10.1 m.M., terwijl voor het gewone witte vlas de gemiddelde waarde der lengte 10.6 m.M. en voor het gewone blauwe 10.3 m.M. bedraagt. Het Egyptische vlas heeft veel langer kroonbladeren, de gemiddelde waarde daarvan is 16.2 m.M.

Zooals uit de gemiddelde waarden der breedte van het kroonblad n.l. 13.4, 7.0, 7.1 en 3.3 m.M. blijkt, verschillen de genoemde variëteiten aanzienlijk voor dit kenmerk, twee van de vier behooren tot hetzelfde breedtetype en wel tot dat van 7 m.M., maar deze twee verschillen in kleur. In de volgende mededeeling zal het gedrag van de breedte van het kroonblad en de samenhang tusschen de breedte en de kleur bij de verschillende kruisingen tusschen deze vier variëteiten worden behandeld. Voor de bijzonderheden omtrent het gedrag van de kleur der bloem verwijs ik naar de bovenaangehaalde verhandeling van 1915. Het is voldoende hier te weten, dat bij de

[1]) Die Erklärung einer scheinbaren Ausnahme der MENDELschen Spaltungsregel. Rec. d. Trav. bot. Néerl. Vol. XI, 1914, p. 56.

[2]) Die genotypische Zusammensetzung einiger Varietäten derselben Art und ihr genetischer Zusammenhang. Rec. d. Trav. bot. Néerl. Vol. XII, 1915, p. 219.

kruising van een blauwbloeiende variëteit met een witbloeiende in F_2 blauwe en witte individuen ontstaan. De getalsverhoudingen daarvan zijn hier van geen belang. Eerst zullen achtereenvolgens de verschillende kruisingen met de daarbij optredende verschijnselen worden besproken, terwijl daarna uit de gezamenlijke waarnemingen de conclusies zullen worden getrokken.

Het gewone blauwe en het gewone witte vlas, die in kleur verschillen, maar dezelfde gemiddelde breedte n.l. 7 m.M. hebben, geven met elkaar gekruist slechts nakomelingen van hetzelfde breedtetype. Hieruit blijkt, dat de twee genoemde variëteiten dezelfde factor of factoren voor de breedte van het kroonblad bezitten. Daar de witte en de blauwe nakomelingen, wat de breedte betreft, met elkaar overeenstemmen, bestaat er blijkbaar bij deze kruising geen verband tusschen de breedte en de kleur van het kroonblad.

Het gewone blauwe vlas (gem. br. 7 m.M.) en het Egyptische (gem. br. 13.4 m.M.) verschillen in tegenstelling met de beide variëteiten der voorgaande kruising niet in kleur, maar wel in breedte. De bij de kruising met betrekking tot de breedte optredende verschijnselen zijn vroeger [1]) door mij uitvoerig beschreven. Het volgende aan die mededeeling ontleende is hier voldoende. De eerste generatie is intermediair, de breedte van het kroonblad is ongeveer het gemiddelde van die der beide ouders. In de tweede generatie treedt splitsing in verschillende breedtetypen op. Door de fluctueerende variabiliteit zijn de grenzen tusschen de verschillende groepen echter onmerkbaar, en worden alle overgangen tusschen de breedte van het gewone vlas en die van het Egyptische waargenomen; in bepaalde verhoudingen evenwel. De F_2-individuen met een breedte, die ongeveer het gemiddelde is van die der P-variëteiten, komen het meeste voor, terwijl het aantal afneemt naarmate de breedte tot die der P-vormen nadert. Alle F_2-individuen tezamen geven voor de breedte een curve, die schijnbaar met een variabiliteitscurve overeenstemt. Uit de gezamenlijke waarnemingen werd afgeleid, dat het Egyptische vlas eenige op de gewone wijze mendelende factoren voor de breedte meer bezit dan het gewone blauwe. Daar alle nakomelingen blauw zijn en toch verschillende breedte hebben, zijn ook bij deze kruising de kleur en de breedte van het kroonblad blijkbaar onafhankelijk van elkaar.

Bij de kruising van het gewone witte vlas (gem. br. 7 m.M.) met het Egyptische (gem. br. 13.4 m.M.) die zoowel in breedte als in kleur verschillen, doen zich voor de breedte precies dezelfde ver-

[1]) l. c. Vol. VIII, 1911, p. 253.

schijnselen voor als bij de voorgaande kruising. Ook hier is de eerste generatie intermediair en in de tweede generatie treden alle overgangen op tusschen de breedte van het witte en die van het Egyptische vlas op de bovengenoemde manier. Hieruit kan worden afgeleid, dat ook deze beide variëteiten in de factoren voor de breedte verschillen en dat het Egyptische vlas eenige factoren meer bezit dan het gewone witte. Bovendien leeren de waarnemingen, dat er ook hier tusschen de breedte en de kleur geen samenhang bestaat. In de tweede generatie komen namelijk zoowel onder de witte als onder de blauwe bloemen smalle, breede en alle overgangen voor; hoewel de witte *P*-variëteit smaller dan de blauwe is. De breedtefactoren en de kleurfactoren volgen blijkbaar onafhankelijk van elkaar de splitsingswet van Mendel.

Geheel anders is het gedrag van de breedte en het verband tusschen de breedte en de kleur bij de kruising tusschen het gewone blauwe (gem. br. 7 m.M.) en het smalbladige witte vlas (gem. br. 3.3 m.M.). Deze verschillen evenals de *P*-variëteiten der voorgaande kruising zoowel in de breedte als in de kleur. Hier echter stemmen alle blauwe nakomelingen in de breedte met het gewone blauwe vlas overeen en alle witte met het smalbladige witte. Ofschoon de beide *P*-variëteiten evenals bij de twee voorgaande kruisingen in breedte verschillen, ontstaan er hier toch geen overgangen. Er worden hier twee goed gescheiden groepen gevormd, een met breedere blauwe bloemen en een met smallere witte, elk overeenkomend met een der twee gekruiste variëteiten. Hier blijkt dus in tegenstelling met de tot dusver besproken kruisingen, wel een verband tusschen de breedte en de kleur te bestaan, steeds gaat breeder met blauw en smaller met wit gepaard.

Wanneer men alleen de verschijnselen die bij deze kruising optreden kende, zou men zonder twijfel tot de overtuiging zijn gekomen, dat hier éénzelfde factor of een groep van volkomen gekoppelde factoren tegelijk de meerdere breedte en de blauwe kleur van het kroonblad veroorzaakt. Het onderzoek van nog een andere kruising n.l. die tusschen het Egyptische (gem. br. 13.4 m.M.) en het smalbladige witte vlas (gem. br. 3.3 m.M.) die eveneens in breedte en in kleur verschillen, leert evenwel, dat de verhouding van de breedte en de kleur een andere is, hoewel ze toch ook niet volkomen onafhankelijk van elkaar zijn, zooals schijnbaar bij de eerst besproken kruisingen het geval is.

Bij de bedoelde kruising tusschen het Egyptische vlas en het smalbladige witte is de eerste generatie blauw en intermediair in breedte tusschen de beide ouders. In de tweede generatie is de

verhouding van de gevormde witten en blauwen ten opzichte van de breedte anders dan bij de besproken kruisingen.

Van 300 verschillende witbloeiende F_2-planten werd de breedte van het kroonblad van één bloem bepaald en eveneens van 300 blauwbloeiende. Terwijl de breedte van het kroonblad van de smalbladige *P*-variëteit tusschen 2.1 en 4.2 m.M. varieert en die van het Egyptische vlas tusschen 10.5 en 16.4 m.M. gaven de witte F_2-planten voor de breedte 2.1 tot 10.4 m.M. en de blauwe F_2-planten 5.7 tot 16.2 m.M.

De witte F_2-planten blijken over 't algemeen veel smaller te zijn dan de blauwe. Er worden dus twee groepen gevormd, een met smallere witte en een met breedere blauwe bloemen. Deze groepen stemmen echter niet met de witte en de blauwe *P*-variëteit overeen, zooals dat bij de kruising tusschen het smalbladige witte en het gewone blauwe vlas het geval is. De witten zijn over 't algemeen breeder dan het smalbladige witte vlas en de blauwen zijn over 't algemeen smaller dan het Egyptische. Er komen bij beide overgangen in de breedte tusschen de beide *P*-variëteiten voor. Toch stemmen de verschijnselen niet overeen met die, welke bij de kruising tusschen het gewone witte en het Egyptische vlas werden waargenomen, want hoewel er overgangen worden gevormd, zijn de witte en de blauwe F_2-individuen toch niet, zooals bij die kruising, in hun breedte volkomen aan elkaar gelijk. Van de witte ontbreken de zeer breede, van de blauwe de zeer smalle. Om na te gaan wat het uiterste is, dat door beide bereikt kan worden, werden eenige van de witte F_2-planten met de breedste kroonbladeren voortgekweekt. Van de verkregen derde generatie werden weer eenige van de breedste voor verdere cultuur uitgezocht en eveneens van de vierde en van de vijfde generatie. Ofschoon de voedingsomstandigheden steeds zeer gunstig waren, was de grootste breedte die onder de 786 planten van de tweede tot de zesde generatie werd waargenomen 11.4 m.M. Dit was in de vierde generatie. Onder de nakomelingen van deze plant in de vijfde en in de zesde generatie kwam deze breedte zelfs niet weer voor; het maximum bedroeg in F_6 10.5 m.M. Het blijkt dus, dat de allerbreedste witten slechts even het minimum der breedte van het Egyptische vlas overschrijden en de gemiddelde breedte zelfs niet bereiken.

Op dezelfde wijze werden gedurende eenige jaren de smalste blauwen voortgekweekt, tevens onder minder gunstige omstandigheden. Het bleek, dat het uiterste minimum 5.7 m.M. was. Blauwe bloemen met kroonbladeren van de breedte van het smalbladige witte vlas kwamen onder de 722 onderzochte planten tot in de 5de generatie in 't geheel niet voor.

Bij deze kruising ontstaan dus inderdaad twee groepen, een met smallere witte en een met breedere blauwe bloemen. Ook bij het voortkweeken der heterozygote F_2- en F_3-planten bleek dit het geval te zijn; steeds waren de witten over 't algemeen smaller dan de tevens gevormde blauwen.

De wijze waarop de breedte zich bij deze kruising gedraagt, is oogenschijnlijk niet in overeenstemming met de splitsingswet van MENDEL. De twee gekruiste variëteiten vertoonen een groot verschil in de breedte en onder de nakomelingen bevinden zich ook wel intermediaire vormen. Toch vertoont de tweede generatie niet het gewone verschijnsel der MENDEL-splitsing, zooals wordt waargenomen bij kenmerken, die fluctueerend varieeren en waarbij de grenzen tusschen de verschillende in F_2 gevormde groepen onmerkbaar zijn. Daarbij geven de gezamenlijke F_2-individuen voor de breedte een curve, die zich van het minimum van den smalsten tot het maximum van den breedsten P-vorm uitstrekt met den top ongeveer bij het gemiddelde der beide P-vormen gelegen. Hier echter geeft de geheele tweede generatie voor de breedte een curve, die zich wel van het minimum van het smalbladige witte tot het maximum van het Egyptische vlas uitstrekt, maar die daartusschen twee toppen vertoont. Daar nu het naar het minimum gelegen gedeelte der curve met den eenen top door de witte, het andere deel met den tweeden top door de blauwe F_2-individuen wordt gevormd, blijkt het, dat hier een verband tusschen de breedte en de kleur bestaat, die misschien de oorzaak van het afwijkende gedrag van de breedte is. Toch is dit verband niet eenvoudig zóó, dat met de grootere breedte de blauwe kleur gepaard gaat, omdat dezelfde factor of factoren tegelijk de breedte en de blauwe kleur veroorzaken, of omdat de factoren voor de breedte en die voor de kleur volkomen gekoppeld zijn, zooals dat bij de kruising van het gewone blauwe vlas en het smalbladige witte oogenschijnlijk voorkomt. Was dit het geval dan moesten alle witte nakomelingen het breedtetype van het smalbladige witte vlas vertoonen en alle blauwe nakomelingen het breedtetype van het Egyptische.

Dit is hier echter niet zoo, er komen witte voor die breeder zijn dan de witte P-variëteit en blauwe, die smaller zijn dan de blauwe P-variëteit. Wilde men voor de bij deze kruising optredende verschijnselen toch in deze richting een verklaring zoeken, dan zou men een onvolkomen koppeling van de factoren voor de breedte en voor de kleur moeten aannemen, waarbij men zeer ingewikkelde verhoudingen moest veronderstellen. Dit is echter een groot bezwaar en 't ligt daarom voor de hand een andere verklaring van het zich hier voordoende eigenaardige verband tusschen de beide kenmerken

te zoeken. Nu zijn door de vroegere kruisingsonderzoekingen dezer vlasvariëteiten verschillende daarin voorkomende factoren aangetoond [1]) en het is door de kennis van deze factoren en van hunne werking mogelijk een bevredigende verklaring te geven niet alleen van de bij de laatstgenoemde kruising optredende verschijnselen, maar bovendien van het feit, dat bij de verschillende kruisingen het gedrag van de breedte en de samenhang tusschen de breedte en de kleur zoozeer verschillen.

Vroeger is aangetoond, dat de genotypische samenstelling van het gewoné blauwe en van het Egyptische vlas voor de kleur van de bloem *AABBCC* is, voor het gewone witte vlas is de formule *AABB* en voor het smalbladige witte *AACC*. De factoren *B* en *C* veroorzaken tezamen de blauwe kleur, maar zijn ieder voor zich niet in staat de blauwe kleur te geven. Bovendien oefenen *B* en *C* nog invloed op andere kenmerken uit, zooals vroeger uitvoerig is besproken. *A* is een versterkingsfactor van de kleur; deze blijft hier echter buiten beschouwing.

Uit een hier nog niet besproken kruising van twee der variëteiten nl. die van het gewone witte met het smalbladige witte vlas blijkt nu op grond van de genotypische samenstelling dezer variëteiten, dat het smalbladige witte vlas, hoewel het veel smallere kroonbladeren heeft dan het gewone witte toch dezelfde factoren voor de breedte bezit.

Bij deze kruising ontstaan namelijk in F_2 witbloeiende individuen van de samenstelling *AAbbcc*, waarin dus zoowel *B* als *C* ontbreken en die dezelfde breedte als het gewone witte vlas hebben. Dit bewijst, dat de factoren *B* en *C* niet de breedte van het kroonblad veroorzaken, maar dat er andere factoren voor de breedte in de beide gekruiste variëteiten voorkomen. Waren deze breedtefactoren voor de beide variëteiten verschillend, dan moesten de genoemde individuen van verschillend breedtetype zijn, sommige smal als het smalbladige vlas, andere breeder als het gewone witte, of intermediair, mogelijk zelfs nog smaller en breeder dan de *P*-variëteiten. Dit is niet het geval. Alle individuen van de samenstelling *AAbbcc* hebben hetzelfde breedtetype. Hiernit volgt dat het gewone witte en het smalbladige witte vlas dezelfde factoren voor de breedte hebben. Toch is het smalbladige vlas smaller dan het gewone witte. Er is dus in deze variëteit een oorzaak aanwezig, die de werking der breedtefactoren gedeeltelijk verhindert. Dit moet de factor *C* zijn, want zoodra deze factor ontbreekt, zooals in de bovengenoemde in

[1]) l.c. Vol. XII, 1915, p. 217.

F_2 gevormde individuen van de samenstelling *AAbbcc*, is de breedte gelijk aan die van het gewone witte vlas. De factor *C*, die met *B* tezamen de blauwe kleur geeft, blijkt dus een remmingsfactor voor de breedtefactoren te zijn. In het gewone blauwe vlas *AABBCC* komt echter de factor *C* ook voor, terwijl dit toch niet smaller dan het gewone witte is. De reden hiervan moet de aanwezigheid van den factor *B* zijn, die de remmende werking van *C* op de breedtefactoren verhindert. Dit komt overeen met hetgeen ik vroeger [1]) meedeelde omtrent de werking van de factoren *B* en *C* met betrekking tot het gekroesd zijn van den rand der kroonbladeren, het aantal zaden per vrucht en de kiemkracht van het zaad. De factor *C* namelijk veroorzaakt ook het gekroesd zijn van den top van het kroonblad en een vermindering van het aantal zaden per vrucht en van de kiemkracht van het zaad, terwijl de factor *B* deze werking van *C* verhindert. Hier zien we dezelfde verhouding voor de breedte optreden; *C* veroorzaakt een vermindering van de breedte en door *B* wordt de remmende werking van *C* weer opgeheven.

Er moet nu nagegaan worden of al de bij de verschillende kruisingen waargenomen verschijnselen met deze opvatting omtrent het voorkomen van breedtefactoren en de werking van de factoren *B* en *C* daarop inderdaad volkomen en bevredigend verklaard zijn.

Het gewone blauwe vlas *AABBCC* en het gewone witte *AABB*, die dezelfde breedte hebben en met elkaar gekruist slechts nakomelingen van deze breedte geven, vormen bij de kruising geen enkel individu, waarin de factor *C* alleen, d.w.z. zonder *B* voorkomt. Òf *C* ontbreekt in de nakomelingen zooals in de witte, òf behalve *C* komt ook *B* voor zooals in de blauwe het geval is. In geen enkel individu worden de breedtefactoren in hun werking belemmerd en dit verklaart dat alle nakomelingen zoowel de witte als de blauwe dezelfde breedte hebben.

Ook bij de kruising tusschen het gewone blauwe vlas *AABBCC* en het Egyptische *AABBCC* en bij die tusschen het gewone witte *AABB* en het Egyptische *AABBCC* ontstaan geen nakomelingen die *C* bezitten zonder dat ook *B* aanwezig is. Bij geen enkel individu worden de breedtefactoren geremd. Voor het bij deze beide kruisingen voorkomende verschil in breedte tusschen de *P*-variëteiten zullen de verschijnselen dus niet worden gestoord en zich voordoen zooals volgens de splitsingswet te verwachten is en zooals inderdaad ook werd waargenomen.

Bij de tweede kruising, namelijk die tusschen het gewone witte

[1]) l. c. vol. XII, 1915, p. 217.

en het Egyptische vlas, bestaat tusschen de *P*-variëteiten behalve verschil in breedte ook nog verschil in kleur en werd waargenomen, dat deze beide kenmerken zich geheel onafhankelijk van elkaar gedragen. Dit wordt nu duidelijk, want in de witte nakomelingen ontbreekt *C* en in de blauwe wordt de werking van *C* door *B* opgeheven; zoowel in de witte als in de blauwe individuen zijn de breedtefactoren ongeremd. Maar nu blijkt tevens, dat de volkomen onafhankelijkheid van de kleur en de breedte slechts uiterlijk is. In zekeren zin bestaat er wel een verband tusschen beide, want dezelfde factor *C*, die noodig is voor het ontstaan van de blauwe kleur, werkt remmend op de breedtefactoren, en wanneer uit de blauwbloeiende nakomelingen alleen de factor *B* zou verdwijnen, dan zou daardoor zoowel de kleur als de breedte veranderen. De kleur werd dan wit, daar *C* alleen geen blauw kan veroorzaken en de breedte zou verminderd worden onder invloed van *C* alleen. Bij de genoemde kruising zijn door de aanwezigheid van *B* de verhoudingen echter zoodanig, dat de samenhang tusschen de factoren voor de breedte en de kleur niet merkbaar is en deze kenmerken onafhankelijk van elkaar optreden. Het blijkt dus, dat wanneer bij een kruising twee kenmerken zich volkomen onafhankelijk van elkaar gedragen, hieruit niet mag worden afgeleid, dat ook tusschen de factoren voor die kenmerken geen enkel verband bestaat.

Bij de kruising van het gewone blauwe vlas *AABBCC* met het smalbladige witte *AACC*, die in breedte en in kleur verschillen, werd een volkomen samenhang tusschen deze beide kenmerken waargenomen. Alle blauwe nakomelingen hadden het breedtetype van het gewone blauwe vlas, alle witte waren van het smalle type zooals de witte *P*-variëteit. Ook dit is nu heel begrijpelijk. Boven is aangetoond, dat het smalbladige witte vlas dezelfde breedtefactoren bezit als het gewone blauwe vlas. Alle nakomelingen van de kruising dezer beide variëteiten zullen dus ook dezelfde breedtefactoren hebben. Nu bezitten de blauwe nakomelingen behalve deze breedtefactoren alle de factoren *B* en *C* beide, de witte echter behalve de breedtefactoren alleen *C*. In alle blauwe zijn de breedtefactoren dus ongestoord, ze zullen dientengevolge alle de breedte van de blauwe *P*-variëteit hebben. In de witte daarentegen zijn de breedtefactoren geremd, ze zullen evenals de witte *P*-variëteit smaller zijn. Het blijkt, dat ook hier het verband tusschen de breedte en de kleur een andere is, dan men zonder meer uit deze kruising zou opmaken. De blauwe kleur en de meerdere breedte van het gewone blauwe vlas zijn niet het gevolg van de aanwezigheid van één enkele factor of groep van factoren, bij wier afwezigheid de kleur wit en

de breedte geringer is, maar de verhouding is een andere. De factor *B*, die in het gewone blauwe vlas aanwezig, in het smalbladige witte afwezig is, is geen factor tegelijk voor kleur en breedte beide. In beide variëteiten zijn andere factoren dan *B* voor de breedte aanwezig en in beide dezelfde; maar in het smalbladige witte zijn ze door *C* geremd, in het gewone door de aanwezigheid van *B* en *C* beide ongestoord.

Ook de meer ingewikkelde verschijnselen die bij de kruising tusschen het Egyptische *AABBCC* en het smalbladige witte vlas *AACC* werden waargenomen, kunnen nu volkomen worden verklaard. Het verschil tusschen deze twee variëteiten is, wat de factoren voor de breedte betreft, precies hetzelfde als dat tusschen het Egyptische en het gewone blauwe en als dat tusschen het Egyptische en het gewone witte vlas. Het smalbladige witte vlas heeft immers dezelfde breedtefactoren als het gewone blauwe en het gewone witte. Daar nu de breedtefactoren geheel onafhankelijk van de aan- of afwezigheid van de factoren *B* en *C* de splitsingswet volgen, zullen dus de nakomelingen, wat het voorkomen van de breedtefactoren daarin betreft, geheel overeenstemmen met de nakomelingen van de kruising van het Egyptische vlas met het gewone blauwe of met het gewone witte. Waren er geen andere oorzaken aanwezig dan zouden de F_2-individuen tezamen alle overgangen van de breedte van het gewone blauwe of witte vlas tot die van het Egyptische vertoonen. Individuen met kroonbladeren even smal als die van het smalbladige witte vlas zouden niet voorkomen, want zooals is aangetoond stemt deze variëteit in de breedtefactoren met het gewone blauwe en gewone witte vlas overeen. Bovendien zou tusschen de blauwen en de witten geen onderscheid bestaan. Door de aanwezigheid van den factor *C* alleen, of van de factoren *B* en *C* samen worden de verschijnselen echter veranderd. De blauwe nakomelingen bezitten zoowel *B* als *C*, de remmende werking van *C* is dus opgeheven en de blauwe F_2-individuen moeten alle overgangen van de breedte van het gewone blauwe of witte tot die van het Egyptische vlas vertoonen. De smalste blauwe nakomelingen moeten dus niet overeenstemmen met de smalbladige witte *P*-variëteit, maar met het gewone blauwe of witte vlas, de breedste met het Egyptische, zooals ook inderdaad werd waargenomen.

De witte nakomelingen van de kruising bezitten alle alleen den factor *C*; bij alle individuen zal de breedte dus geringer zijn dan enkel volgens de aanwezige breedtefactoren het geval zou wezen. Ze bezitten echter niet alle alleen de breedtefactoren van het smalbladige witte vlas, maar sommige individuen hebben zelfs dezelfde

breedtefactoren als het Egyptische vlas, andere zijn met betrekking tot de breedtefactoren intermediair. De individuen, die dezelfde breedtefactoren als het smalbladige witte vlas bezitten, zullen, daar ze evenals dit alleen den factor *C* hebben ook in de breedte met deze *P*-variëteit overeenstemmen. De individuen, die dezelfde breedtefactoren als het Egyptische vlas bezitten, zullen echter door de aanwezigheid van *C* niet het breedtetype van deze *P*-variëteit hebben, maar zullen smaller zijn. De witte F_2-individuen tezamen zullen dus een breedte vertoonen wisselend tusschen het minimum van het smalbladige witte vlas en een breedte, die geringer is dan het maximum van het Egyptische vlas. De boven medegedeelde waarnemingen stemmen hiermee overeen, de breedste witte nakomelingen van deze kruising bereiken zelfs het gemiddelde van het Egyptische niet, ze overschrijden slechts even het minimum.

Ook het gedrag in de derde en volgende generaties blijkt in overeenstemming met het besprokene te zijn. Een heterozygote blauwe F_2-plant, waarvan het kroonblad 13 m.M. breed was, gaf blauwe nakomelingen met een breedte van 9.1 tot 14 m.M. en witte met een breedte van 7.1 tot 11.1 m.M. Een ander smaller, heterozygoot blauw F_2-individu met een breedte van 9 m.M. gaf blauwe F_2-planten van 7 tot 10.7 m.M. breedte en witte van 4 tot 6.5 m.M. De eerste breedere F_2-plant bezat meer breedtefactoren dan de tweede, hetgeen ook in de nakomelingen merkbaar is, maar bij beide is de witte F_2 tengevolge van de werking van *C* smaller.

In het voorgaande is aangetoond, dat alle bij de verschillende kruisingen waargenomen verschijnselen zonder uitzondering door de werking van de factoren *B* en *C* in verband met de aanwezige breedtefactoren volkomen worden verklaard. Nu doet zich met betrekking tot de sterkte van de remmende werking van *C* nog een vraag voor, namelijk deze. Oefent *C* alleen invloed uit op de in het gewone blauwe of gewone witte vlas voorkomende breedtefactoren, of ondergaan de in het Egyptische vlas bovendien nog aanwezige andere breedtefactoren ook de remmende werking van *C*? Uit de waarnemingen kan hieromtrent wel iets worden afgeleid. De gemiddelde breedte van het gewone blauwe vlas is 7.0 m.M. en van het gewone witte 7.1 m.M., terwijl die van het smalbladige witte 3.3 m.M. is. Onder invloed van *C* wordt de breedte dus 3.7 tot 3.8 m.M. verminderd. Nu was bij de kruising van het Egyptische met het smalbladige witte vlas de gemiddelde breedte van 100 blauwe F_2-individuen 10.8 m.M. en van 100 witte 4.6 m.M. Dat is een verschil van 6.2 m.M. Hier, waar ook de aan het Egyptische vlas eigen breedtefactoren aanwezig zijn, is de door *C*

veroorzaakte vermindering van de breedte sterker. Hetzelfde blijkt ook uit de vergelijking van het maximum, dat door de witte nakomelingen van deze kruising wordt bereikt en het maximum van het Egyptische vlas. Het eerste bedraagt 11.4 m.M., het tweede 16.4 m.M.; dat is een verschil van 5 m.M., dus vrij wat meer dan de vermindering, die de breedte van het gewone blauwe of gewone witte onder invloed van *C* ondergaat.

Zooals ook door andere onderzoekers reeds meermalen is aangetoond, komen in de plant niet enkel onderling volkomen onafhankelijke factoren voor; in vele gevallen hangt de merkbare uitwerking van een factor af van de aan- of afwezigheid van een of meer andere factoren. Het is zelfs waarschijnlijk, dat geen enkele factor geheel onafhankelijk van andere is; maar dat de factoren zich in vele gevallen slechts schijnbaar zoo voordoen, omdat bij het onderzoek de twee gekruiste vormen, die in één bepaalden factor blijken te verschillen, voor andere daarmee in verband staande factoren gelijk zijn. Zoo blijkt b.v. uit de kruising van het gewone blauwe vlas *AABBCC* met het gewone witte *AABB* slechts, dat het eerste één factor n.l. *C* meer heeft dan het tweede; maar niet dat deze factor *C* in zekeren zin van *B* afhankelijk is en slechts bij afwezigheid van *B* op de breedtefactoren remmend kan werken.

Uit het hier beschreven onderzoek is nu gebleken, dat de factoren onderling op ingewikkelde wijze met elkaar in verband kunnen staan en invloed op elkaar kunnen uitoefenen. De in de onderzochte variëteiten van *Linum usitatissimum* voorkomende factoren voor de breedte van het kroonblad worden door een anderen factor, nl. den factor *C* geremd, terwijl weer een andere factor, n.l. *B* in staat is de remmende werking van *C* weer op te heffen; *B* is de remmingsfactor van den remmingsfactor *C*.

Daar de factoren *B* en *C* bovendien tezamen de blauwe kleur der bloem veroorzaken, ontstaan er ingewikkelde verhoudingen ten opzichte van den samenhang tusschen de breedte en de kleur van het kroonblad.

Van het voorkomen van remmingsfactoren zijn enkele gevallen bekend, maar voor zoover ik weet was het bestaan van factoren die de remmende werking van de remmingsfactoren weer op kunnen heffen, tot nu toe niet aangetoond.

Bovendien blijkt uit de hier gedane mededeeling, dat de verschillende kruisingen van eenige variëteiten onderling tot verschillende conclusies kunnen voeren.

Wanneer alleen de kruising van het gewone blauwe vlas met het

smalbladige witte was onderzocht, dan zou men tot de overtuiging zijn gekomen, dat in het gewone blauwe vlas de breedte en de kleur door dezelfde factor of factoren worden veroorzaakt, of dat de factoren voor die kenmerken in die variëteiten volkomen aan elkaar gekoppeld zijn.

Kende men alleen de waarnemingen der kruising van het Egyptische met het gewone witte vlas dan zou men besloten hebben, dat de factoren voor de breedte en voor de kleur van het kroonblad volkomen onafhankelijk van elkaar zijn.

Uit de kruising van het Egyptische met het smalbladige witte vlas zonder de kennis van de resultaten der andere kruisingen, zou men daarentegen tot een zeker niet nader te bepalen samenhang tusschen de breedte- en de kleurfactoren moeten besluiten; terwijl de breedtefactoren hier oogenschijnlijk een uitzondering op de splitsingswet van MENDEL maken.

Men ziet hieruit, dat de verschijnselen veel ingewikkelder zijn dan de twee eerst genoemde kruisingen op zich zelf zouden leeren. Maar tevens heeft het onderzoek der verschillende kruisingen tezamen bewezen dat, wanneer twee kenmerken zich bij kruising volkomen onafhankelijk van elkaar gedragen niet zonder meer de gevolgtrekking mag worden gemaakt, dat ook tusschen de factoren, die deze kenmerken veroorzaken, geen enkel verband zou bestaan.

Duidelijk wordt door het hier meegedeelde aangetoond hoe betrekkelijk onze kennis is. Inzichten omtrent de aanwezigheid en de werking van factoren verkregen door het onderzoek van één enkele kruising kunnen, hoe eenvoudig en op goede gronden steunend ze ook mogen zijn, weer worden gewijzigd wanneer zelfs slechts één van de onderzochte vormen weer met een andere wordt gekruist. Daarom is het noodig denzelfden vorm met meer dan een anderen te kruisen om zoodoende stap voor stap nader tot de waarheid te komen.

Groningen. *Botanisch Laboratorium.*

Natuurkunde. — De Heer JULIUS biedt eene mededeeling aan: *„Anomale dispersie en Fraunhofersche lijnen". Weerlegging van geopperde bezwaren.* (Tweede gedeelte; vervolg van blz. 689).

II. *Anomale dispersie in het laboratorium en op de zon.*

Verscheidene van de tegenwerpingen, door ST. JOHN in zijne kritiseerende geschriften gemaakt, berusten op zijn meening dat ik uit de dispersie-theorie astrophysische gevolgtrekkingen zou hebben afgeleid onder verwaarloozing van en in strijd met resultaten van

experimenteele onderzoekingen over anomale dispersie. Hij zegt: [1])

„Het verdient opmerking dat Professor JULIUS geen rekening houdt met laboratoriumresultaten waar hij de rand-centrum verplaatsingen tracht te verklaren; immers om te bewijzen dat zoowel zeer sterke als zeer zwakke anomale dispersie tot kleine verplaatsingen, middelbare anomale dispersie daarentegen tot grootere verplaatsingen aanleiding geeft, rangschikt hij de lijnen eenvoudig naar hare sterkte, zonder te letten op hare bekende anomale dispersie. Dit schijnt de onderstelling in te sluiten dat anomale dispersie evenredig is aan lijnsterkte. Zoo doet hij ook geen poging om de effecten van „wederzijdschen invloed" in verband te brengen met wat er bekend is aangaande het vermogen van de influenceerende lijnen om anomale dispersie te verwekken. Er schijnt wederom te worden aangenomen, dat alle lijnen van gelijke sterkte even werkzaam zijn".

Nu, dit alles is bijna waar; maar wat ST. JOHN hier voorstelt als een laakbare handelwijze en een ongewettigde nieuwe onderstelling, is niets anders dan een omschrijving van mijn uitgangshypothese dat Fraunhofersche lijnen in hoofdzaak dispersiebanden zijn. Deze hypothese sluit natuurlijk in, dat bij eerste benadering de sterkte der lijnen evenredig moet zijn aan de anomale dispersie die de omliggende golven ondergaan — in de zon.

Ik houd het namelijk voor verstandiger om de onderstelling te wagen dat de sterkte en verdere eigenschappen van de Fraunhofersche lijnen nauw samenhangen met de grootte van anomale dispersieeffecten *in de zon*, dan te beweren dat, indien bij die eigenschappen anomale dispersie een rol speelt, zij evenredig zouden behooren te zijn aan zoodanige effecten van anomale refractie als men tot heden in het laboratorium heeft kunnen voor den dag brengen onder omstandigheden, onvergelijkbaar met die welke op de zon heerschen.

Uit een zinsnede, door ST. JOHN aangehaald [2]) uit mijn allereerste publicatie over het onderwerp (in 1900) blijkt inderdaad, dat het eenvoudige maar oppervlakkige denkbeeld om een zeker parallelisme te verwachten tusschen de intensiteit van chromosfeerlijnen en de mate waarin de correspondeerende lijnen in het laboratorium anomale dispersie zouden vertoonen, ook bij mij in het eerst was opgekomen; maar kort daarna zag ik in, dat het verband tusschen zonneverschijnselen en deze soort van laboratorium-resultaten onmogelijk een zoo eenvoudig karakter hebben *kon*, als ST. JOHN daarvoor thans nog steeds verlangt.

---

[1]) Astrophysical Journ. **41**, 55, 1915; Mt. Wilson Contr. N°. 93, 28.

[2]) ST. JOHN, Astroph. Journ. **41**, 51, 1915.

De heerschende lichttheorie eischt dat het brekend vermogen $\pm (n-1)$ van een middenstof sterk varieert voor golven in de nabijheid van elk harer eigen-perioden. Anomale dispersie mag een algemeene eigenschap van de stof worden genoemd. Uitdrukkingen als: „het vermogen van de lijnen om effecten van anomale dispersie te geven" [1]), die men vaak tegenkomt, schijnen echter misleidend te zijn. Niet de lijnen brengen zulke effekten teweeg; de middenstof doet dat, indien namelijk de omstandigheden gunstig zijn.

Stellen wij ons een homogeen gas voor dat een monochromatische absorptielijn geeft. Laat een evenwijdige bundel wit licht een laag daarvan doordringen die een meter dik is en waarin overal volmaakt dezelfde dichtheid heerscht: de lijn zal dan zeer dun en scherp zijn, misschien zóó fijn dat ze onzichtbaar is. Geef aan de doorloopen laag een dikte van enkele kilometers: anomale verstrooiing zal oorzaak zijn dat de lijn zich hult in een zwakken, smallen, zacht-uitvloeienden dispersieband. Laat bewegingen ontstaan in het gas: anomale refractie in de onregelmatige dichtheidsgradienten zal den dispersieband breeder en donkerder maken.[2])

Terwijl dus de gemiddelde waarden van temperatuur, drukking en dichtheid dezelfde blijven en de electrische en magnetische toestanden niet veranderen, kan een lijn er zeer verschillend uitzien al naar gelang de middenstof zich meer of minder ver uitstrekt en meer of minder in beroering is.

Groote uitgestrektheid en optisch voldoende werkzame dichtheidsstoringen van gasvormige middenstoffen zijn in den regel moeilijk te verwezenlijken in het laboratorium, maar doen ongetwijfeld haar invloed gelden bij verschijnselen op de zon.

Het slagen van een laboratorium-proef over anomale dispersie in een gas hangt er van af, of het gelukt, de noodige hoeveelheid van het gas in zoodanigen toestand te brengen, dat het een controleerbaren dichtheidsgradient van voldoende sterkte vertoont om de lichtstralen merkbaar van richting te doen veranderen; of wel, indien wij het onderzoek met een interferometer uitvoeren, dat een voldoende aantal electronen van de beschouwde eigen-periode aanwezig zijn om een merkbaren invloed op de voortplantingssnelheid van het licht uit te oefenen. Is de uitkomst van de proef negatief, dan beteekent dit niet dat „de beschouwde lijn het vermogen mist om effecten van anomale dispersie te geven", maar eenvoudig, dat de

[1]) St. John, ibid. p. 56.

[2]) Verschijnselen van dien aard zou men bijv. kunnen bestudeeren aan het gedrag der atmosferische lijnen in het zonnespectrum, bij verschillende zonshoogten en verschillende toestanden van den dampkring.

uitwendige omstandigheden, noodig om die effecten zichtbaar te maken, niet verwezenlijkt waren.

Het is veel gemakkelijker, duidelijke verschijnselen van anomale breking te voorschijn te roepen met natrium dan met magnesium en ijzer. Toch zijn in het zonnespectrum verscheidene lijnen van magnesium en ijzer sterker dan de natriumlijnen. Dit is echter volstrekt niet in strijd met de anomale dispersie-theorie van zonneverschijnselen, want het is bijvoorbeeld zeer wel mogelijk, dat in de zichtbare lagen der zon veel minder natrium voorkomt dan ijzer en magnesium.

De bezwaren die berustten op het niet bestaan van evenredigheid tusschen zekere eigenschappen van Fraunhofersche lijnen en de grootte van dispersie-effecten die men tot nu toe bij correspondeerende lijnen in het laboratorium verkregen heeft, zijn, naar ik hoop, door het bovenstaande voldoende weerlegd.

III. Algemeene verschuiving van Fraunhofersche lijnen naar het rood.

Men is gewoon deze verplaatsingen in twee klassen te verdeelen: de zon-lichtboog (of liever centrum-lichtboog) verplaatsingen en de rand-centrum verplaatsingen.

De uitlegging van de centrum-lichtboog verplaatsingen op grond van het beginsel van Doppler zou vorderen dat de onderscheiden bestanddeelen van de zonne-atmosfeer over de geheele oppervlakte der zon in dalende beweging zijn, elk met een eigen snelheid. Lijnverplaatsingen, aan deze oorzaak te danken, moesten natuurlijk naar den rand der zonneschijf geleidelijk afnemen. De waarnemingen leerden echter dat de verplaatsingen *toenemen* naar den rand; men moest dus de rand-centrum-verplaatsingen als een afzonderlijk verschijnsel beschouwen, dat zich voegde bij de centrum-lichtboog verschuivingen. Evershed roept voor de verklaring van die tweede klasse van verplaatsingen ook weer het Doppler-beginsel te hulp, en moet dan aannemen dat speciaal door de *aarde* een selectief werkende afstootende kracht op de verschillende zonnegassen wordt uitgeoefend.

Een andere, zeer gebruikelijke, verklaring voor beide klassen van verplaatsingen is gegrond op den invloed dien, blijkens waarnemingen, *drukking* heeft op de plaatsen van spectraallijnen. Volgens deze zienswijze zouden de rand-centrum-verplaatsingen aanduiden dat, naarmate men den rand nadert, de druk-invloed van de lagere niveaux in beteekenis toeneemt vergeleken met dien van de hoogere niveaux. De bedoelde verklaring eischt voorts, dat er een zeker parallelisme zij tusschen de relatieve waarden der verplaatsingen

van de lijnen van een gegeven element in het zonnespectrum en die van de correspondeerende lijnen onder drukking in het laboratorium [1]). Zulk een overeenstemming nu bleek niet te bestaan; daarom verwerpt EVERSHED de druk-hypothese en neemt zijn toevlucht tot de bovengenoemde hypothetische afstootende werking van de aarde.

Volgens de dispersietheorie zijn Fraunhofersche lijnen in den regel onsymmetrisch; dit zou de oorzaak zijn van hunne schijnbare verplaatsingen. Breedte, intensiteit, en mate van asymmetrie zullen varieeren met de absolute hoeveelheid, de dichtheidsverdeeling en verdere toestanden van de gassen, waar het licht, afkomstig uit de binnenste deelen der zon, doorheengedrongen is. Hoeveelheid en toestand van de doorloopen materie veranderen geleidelijk van het centrum naar den rand der zonneschijf. Dit brengt het verschil teweeg tusschen rand-lijnen en centrumlijnen, welke lijnen overigens vrijwel gelijken oorsprong moeten hebben. Daarom schijnt het veiliger, gevolgtrekkingen af te leiden uit het vergelijken van rand-lijnen met centrum-lijnen, dan uit het vergelijken van centrum-lijnen met lichtboog-lijnen, want in het laatste geval kunnen vele onbekende toestandsverschillen op het resultaat van invloed zijn.

Het is een feit, dat de eenige breede regelmaat die men tot nu toe in de rand-centrum verplaatsingen heeft opgemerkt is: een samenhang met de lijnsterkte, juist van zoodanigen aard als uit het oogpunt van de anomale dispersietheorie verwacht was. Andere uitleggingen van die verplaatsingen hadden de gedachte aan het mogelijk bestaan van een verband tusschen de algemeene rand-centrum verschuiving en de intensiteit der lijnen niet gewekt.

ST. JOHN voert aan [2]) dat de centrum-lichtboog-verschuivingen dezelfde wet niet blijken te volgen. Ik betwijfel of er thans reeds voldoende gronden zijn voor deze bewering. Lettende op alle gegevens die tot nu toe omtrent deze zaak gepubliceerd werden door EVERSHED en ROYDS, FABRY en BUISSON, en SCHWARZSCHILD, komen we tot een resultaat dat van het door ST. JOHN vermelde eenigszins afwijkt, maar dat, wel is waar, toch ook niet in duidelijke overeenstemming is met die wet. Men zal nader onderzoek moeten afwachten, vooral omdat de golflengten van vele lichtboog-lijnen blijken af te hangen van zekere omstandigheden, die men nog niet in de hand heeft, en die centrum-lichtboog-verplaatsingen minder

[1]) Er is meer reden om het bestaan van parallelisme tusschen zonne-waarnemingen en laboratorium-waarnemingen te verwachten wanneer men verplaatsingen van zonnelijnen wil toeschrijven aan invloed van drukking, dan wanneer men de verklaring zoekt in den invloed van anomale dispersie, omdat druk-verplaatsingen niet afhangen van de *absolute* hoeveelheden stof waarmee men te maken heeft.

[2]) Astrophysical Journal 41, 61, 1915; Mt. Wilson Contr. No. 93, 34.

betrouwbaar schijnen te maken dan rand-centrum verplaatsingen.

Enkele lijnen van het zonnespectrum zijn naar het violet verschoven in plaats van naar het rood. St. John meent dat de anomale dispersietheorie daarvan geen verklaring kan geven; maar hij vergeet dat n_0 wel eens kleiner dan 1 kan zijn op sommige plaatsen van het spectrum, en dat hierdoor de richting der asymmetrie van de Fraunhofersche lijn zou omkeeren.

De laatste alinea[1]) van het hoofdstuk, door St. John gewijd aan de algemeene verplaatsing naar rood, is te waardeeren als een verdediging van Mr. Adams, waarbij ik mij gaarne aansluit, in zooverre ik niet gezegd en ook niet gedacht heb dat drukking door Adams beschouwd werd als de *eenige* werkzame oorzaak waarmede men bij rand-centrum-verschuivingen te maken heeft. Ondertusschen blijft het waar, dat Adams — volkomen begrijpelijk van zijn standpunt — het bestaan van een vrij eenvoudig verband tusschen de verplaatsingen en de sterkten van lijnen niet voorzien heeft.

IV. *Het flits-spectrum en anomale dispersie.*

De duisterheid van Fraunhofersche lijnen en de helderheid van flits-lijnen zijn uit het oogpunt der anomale dispersie-theorie elkander aanvullende verschijnselen: twee wijzen waarop eenzelfde proces zich aan ons vertoont. Beide worden zij veroorzaakt door selectieve verstrooiing van de golven wier perioden zeer weinig verschillen van de eigen-perioden der middenstof. Wij zullen onderscheid maken tusschen moleculaire verstrooiing of diffusie, en de grovere verstrooiing die het gevolg is van de breking van het licht door onregelmatigheden in de optische dichtheid van het medium, alhoewel die twee soorten van verstrooiing misschien geleidelijk in elkander overgaan (opalescentie). Diffusie hangt samen met den brekingsindex en is tevens omgekeerd evenredig aan de vierde macht van de golflengte, terwijl de grovere brekings-verstrooiing alleen maar varieert met n.

Is er een lichtende achtergrond, dan zal door verstrooiing de helderheid daarvan worden verminderd: dit verklaart de duisterheid der Fraunhofersche lijnen. Het verstrooide licht zelf, gezien tegen een donkeren achtergrond, levert de lijnen van het flits-spectrum.

Stel dat wij een sterk vergrootenden verrekijker op een punt van den rand der zonneschijf richten. De eene helft van het kleine gezichtsveld zal dan een helderen, de andere helft een donkeren achtergrond te zien geven. Een lichtbundel die rechtstreeks van den rand kwam, tangentieel uit de fotosfeer, zou een langen weg hebben af te leggen door de gasvormige middenstof (20000 kilometers door

[1]) Astrophysical Journal **41**, 64, 1915; Mt. Wilson Contr. No. 93, 37.

een laag van 300 kilometers dikte, 40000 kilometers door een 1200 kilometer dikke laag.)

Door nu de uitwerking na te gaan van de lichtverstrooiing in de lange, enge kolom van zonnegassen op dien weg aanwezig, zouden we in staat moeten zijn, de voornaamste eigenschappen zoowel van het flits-spectrum als van de Fraunhofersche lijnen in het randspectrum te verklaren. Het probleem is niet erg eenvoudig, maar, naar ik meen, toch voldoende bepaald; ieder afzonderlijk geval kan uit dit oogpunt worden behandeld, en men zal zien dat de *algemeene* trekken van die twee typen van spectra onmiddellijk af te leiden zijn uit de genoemde voorstelling.

Om te beginnen herinnere men zich dat de plaats waar men den zonsrand ziet, volgens de uitlegging die wij van de fotosfeer hebben gegeven [1]), afhangt van refractie in de onregelmatige dichtheidsgradienten. De middellijn van de fotosferische schijf wordt bepaald door de gemiddelde brekings-verstrooiing van stralen die niet in merkbare mate aan anomale dispersie onderhevig zijn. Golfsoorten die wèl merkbare anomale refractie ondergaan in lagen nabij den schijnbaren rand, zullen elk haar eigene, iets grootere zonneschijf vertoonen.

Aan elke waarde van $\pm (n - 1)$ beantwoordt een bepaalde grootte van schijf. De ringvormige deelen dier grootere schijven welke buiten de hoofdschijf uitsteken, vormen tezamen de chromosfeer [2]).

Wordt nu de spleet van een spectrograaf zóó gesteld, dat zij de hoofdschijf juist aanraakt, dan doorsnijdt zij de daarbuiten uitstekende ringen, wier licht dus het flits-spectrum zal opleveren, waarvan elke lijn bestaat uit golven, aan beide zijden van de eigen-perioden der middenstof thuisbehoorende. Op een flits-lijn kan de correspondeerende Fraunhofersche lijn zichtbaar wezen („dubbele omkeering"), omdat de spleet zich eigenlijk bevond *op* de beelden der zonneschij-

---

[1]) Versl. Afd. Natuurk. XXII, 64, 1913; Astroph. Journ. **38**, 129, 1913.

[2]) Bij eerste benadering verwaarloozen wij den radialen dichtheidsgradient tegenover de onregelmatige gradienten. Lichtbreking in de „dichtheidsgradienten op kleine schaal" draagt bij tot het R-licht zoowel als tot het V-licht van de chromosfeerlijnen. De uitdrukking „gradienten op kleine schaal" heeft betrekking op een toestand waarbij de dichtheid verschillend is in ruimten, zóó klein, dat zij op den afstand van de aarde tot de zon niet afzonderlijk gezien kunnen worden. De tegenwerping, door Adams en Burwell gemaakt bovenaan blz. 26 van Mt. Wilson Contr. No. 95, nl. dat de golflengten der chromosfeerlijnen geen duidelijke systematische variaties vertoonen, zal hiermede wel ondervangen zijn. Wij hebben te doen met een *gemiddeld* effect. Gradienten op groote schaal, in hooger gelegen lagen, openbaren zich als protuberanties; in het spectrum van deze neemt men dikwijls waar, dat R-licht en V-licht plaatselijk gescheiden zijn.

ven die beantwoorden aan de lichtsoorten uit de naaste omgeving der beschouwde eigen-periode. Het zichtbaar zijn van die dubbele omkeering vereischt natuurlijk, dat de spleet zeer nauwkeurig rakende aan het hoofdbeeld is ingesteld; en wij zien dus onmiddellijk in, door welke oorzaak ADAMS en BURWELL vonden dat „dubbele omkeering een algemeen kenmerk van alle lijnen in het spectrum der chromosfeerlagen schijnt te zijn" [1]), terwijl in de flits-spectra, verkregen met de prisma camera bij eclipsen, dubbele omkeering beperkt blijft tot de sterkere lijnen. [2])

Hoofdresultaten van de nieuwere waarnemingen betreffende het flits-spectrum (door HALE en ADAMS, MITCHELL, ADAMS en BURWELL) zijn:

1°. De lengten der sikkels van het flits-spectrum nemen over het algemeen regelmatig toe met de intensiteiten der correspondeerende Fraunhofersche lijnen. [3])

2°. Het verschil tusschen de intensiteits-cijfers van flits-lijnen en Fraunhofersche lijnen is positief voor zeer zwakke lijnen van het zonnespectrum, neemt af naarmate men sterkere lijnen beschouwt, gaat door nul, en verkrijgt dan toenemende negatieve waarden voor zonnelijnen tot intensiteit 6 [4]) (een betrekking die ook aldus kan worden uitgedrukt: de intensiteit van flitslijnen neemt toe met de intensiteit der daaraan beantwoordende Fraunhofersche lijnen, maar langzamer).

3°. De zoogenaamde „enhanced lines" komen met buitengewoon groote intensiteit in het flitsspectrum voor, en vertoonen zich bijna altijd met dubbele omkeering. De lijnen van diezelfde klasse zijn in het Fraunhofersche spectrum aan den rand der zonneschijf meestal verzwakt en nagenoeg ontdaan van hare breede, uitvloeiende randen (vleugels).

4°. Volgens ADAMS en BURWELL zijn flitslijnen verplaatst naar het rood ten opzichte van de Fraunhofersche lijnen van het midden der zon, en wel gemiddeld ongeveer 0.006 Å. Als gemiddelde van de rand-centrum-verplaatsingen vonden dezelfde waarnemers 0.008 Å.

---

[1]) Astrophysical Journal **41**, 136, 1915; Mt. Wilson Contr. No. 95, 21.

[2]) Het feit dat de algemeene dupliciteit van chromosfeerlijnen, die in mijn eerste publicatie over anomale dispersie in de zon (1900) reeds voorspeld was, niet duidelijk te zien was op de beste fotografieën van eclips-spectra, is wel aangevoerd geworden als een argument tegen de uitlegging van de chromosfeer als een dispersieverschijnsel. Nu het schijnt dat dupliciteit toch werkelijk een universeele eigenschap van die lijnen is, zou het onderwerp misschien wederom als argument dienst kunnen doen, doch nu ten gunste van de theorie.

[3]) ST. JOHN, Astrophysical Journal **40**, 358. 1914; Mt. Wilson Contr. No. 88, 3.

[4]) Ibid. blz. 368 en 13.

maar zij voelen zich niet gerechtigd, het kleine verschil tusschen die twee gemiddelden als vaststaande te beschouwen[1]). Vroegere metingen van Hale en Adams hadden een klein verschil van dezelfde grootte maar van tegengesteld teeken gegéven. Wij mogen dus bij eerste benadering aannemen dat flitslijnen niet merkbaar verplaatst zijn ten opzichte van Fraunhofersche lijnen in het spectrum van den rand.

Deze vier punten zullen nu in het kort besproken worden uit het oogpunt van onze theorie.

1°. Beginnen wij met onze aandacht te vestigen op de bovengenoemde[2]) lange, enge kolom van zonnegassen, waar doorheen wij een klein gezichtsveld waarnemen rondom een punt van den rand der zonneschijf. Met elke lijn in het spectrum correspondeert, binnen die kolom, een zeker aantal dragers van een bepaalde eigen-periode. Een onmetélijke stroom van licht doordringt de kolom van terzijde over hare geheele lengte. Het bedrag der selectieve verstrooiing (zoowel van de moleculaire als van de op breking berustende) zal afhangen van het bedoelde aantal dragers. Er zal dus blijkbaar een nauwe betrekking moeten bestaan tusschen de intensiteit van het verstrooide licht dat in de donkere helft van het gezichtsveld de flitslijnen levert, en het verlies door strooiing dat in de lichte helft de duisterheid van de Fraunhofersche dispersielijnen veroorzaakt. Een regelmatige toeneming van de intensiteit der flitslijnen met de intensiteit der Fraunhofersche lijnen ligt dus in den aard der zaak. Grootere intensiteit van de flitslijnen is op zichzelf reeds een oorzaak waardoor de sikkels, verkregen met de prisma camera, tevens langer zullen zijn. En daar de afstand buiten den zonsrand, waarop nog verstrooid licht kan worden waargenomen, óók toeneemt met het aantal dragers in onze kolom, hebben we daarin nog een tweede oorzaak waardoor de lengten der sikkels van het flits-spectrum toenemen met de intensiteit der Fraunhofersche lijnen.

Het is hier de plaats om de aandacht te vestigen op een niet onbelangrijk verschil tusschen de gevolgtrekkingen waartoe de gebruikelijke, en die waartoe de nieuwe interpretatie der flits-sikkels voert.

Wanneer men de flits-sikkels beschouwt als teweeggebracht door selectieve emissie, moet men in de lengte van een sikkel een aanwijzing zien van de hoogte waartoe het onderhavige element doorgaans opstijgt in de zonne-atmosfeer. Elementen met hoog atoom-

[1]) Adams en Burwell, Astroph. Journ. **41**, 143 1915; Mt. Wilson Contr. No. 95, 18.

[2]) Zie boven, blz. 871.

gewicht toonen in den regel korte sikkels, en het bevredigt ons, die elementen dan ook alleen op lage niveaux aan te treffen. Maar ook de koolstofsikkels zijn kort, en men dient dus aan het lichte element koolstof evenzeer een laag niveau toe te wijzen. Er zijn meer tegenstrijdigheden of althans moeilijkheden, van dezen aard. Verschillende lijnen van een en hetzelfde element (Ca, Sr, Ti, Fe, enz.) duiden vaak, volgens deze zienswijze, op zeer verschillende niveaux, een feit voor welks verklaring de hulp-hypothese noodig is, dat het selectief stralend vermogen van zulke elementen zich sterk wijzigt met de hoogte.

Wanneer wij daarentegen het flits-licht uitleggen als selectief verstrooid fotosfeerlicht, dan worden de lengten der sikkels (daar zij een maat zijn voor de afstanden buiten den rand, waarop het anomaal verstrooide licht nog zichtbaar is) bepaald door de concentratie waarmede iedere soort dragers van eigen-perioden vertegenwoordigd is in het gasmengsel. Wij ontkennen niet dat de samenstelling van het mengsel waarschijnlijk veranderlijk is met de hoogte maar *zelfs* indien zij op alle niveaux gelijk bleef, zouden dragers, gering in aantal, korte flits-sikkels geven, en dragers, sterk in aantal, lange flits-sikkels. Uit dit oogpunt bewijzen de korte flits-sikkels van koolstof volstrekt niet dat dit element hoofdzakelijk op lage niveaux aanwezig is, maar slechts dat zijn concentratie gering is; en daar de verschillende dragers die aan de onderscheiden lijnen van eenzelfde element beantwoorden, niet even talrijk of van gelijken invloed op de verstrooiing behoeven te zijn, is het nu niet moeilijk in te zien hoe het komt, dat een element flitslijnen van zeer verschillende lengte geeft.

2°. De bijzonderheid in de tweede stelling vermeld, is zeer opmerkelijk; maar het schijnt gewaagd, daaraan nu reeds besliste gevolgtrekkingen vast te knoopen, omdat de schaal der intensiteiten van flits-lijnen niet gemakkelijk vergelijkbaar is met de schaal der intensiteiten aan Fraunhofersche lijnen toegekend. Ik zou alleen erop willen wijzen dat, volgens de anomale dispersietheorie, de betrekkelijk groote sterkte van de flits-lijnen die aan de zwakste Fraunhofersche lijnen beantwoorden, verklaarbaar schijnt, als men bedenkt dat het flits-licht, hoe gering in aantal de verstrooiiende dragers dan ook zijn mogen, toch steeds een deel is van het sterke fotosfeerlicht; en dat een zwak licht op een donkeren achtergrond meer in het oog springt, en meestal ook fotografisch sterker contrast geeft, dan een geringe verduistering van een lichten achtergrond.

3°. De volgende hypothese kan dienstig zijn om het eigenaardig gedrag der „enhanced lines" in de spectra van de flits en van den

rand op te helderen, uitgaande van de denkbeelden waartoe onze theorie leidt.

Wij onderstellen eenvoudig dat die lijnen van het zonnespectrum te danken zijn aan dragers, wier procentgehalte in het gasmengsel betrekkelijk groot is.

Alle verstrooiingseffecten, door zulke dragers veroorzaakt, zullen dan zeer sterk zijn. De „zonneschijven", beantwoordende aan de onderscheiden golven van hun R-licht en V-licht, zijn aanmerkelijk grooter dan de hoofd-zonneschijf (een feit dat in de taal der gangbare theorieën zou worden uitgedrukt door te zeggen, dat de correspondeerende elementen een dikke laag innemen in de chromosfeer). Uit deze overweging volgt:

a. dat, indien de spleet van een spectograaf rakend aan de hoofdschijf gezet wordt, of op een zeer kleinen afstand er buiten, die chromosfeerlijnen zich zeer helder en lang zullen vertoonen, en bijna altijd met dubbele omkeering;

b. dat in eclips-spectra, met de prisma-camera verkregen, de sikkels dier lijnen lang en breed zullen zijn;

c. dat, indien de spleet van een spectrograaf gesteld wordt *op* de schijf, op kleinen afstand binnen den rand, zij zich bevinden zal op *grootere* afstanden van de randen der bijzondere schijven, beantwoordende aan de sterk gebroken stralensoorten welke de eigenperioden der dragers omringen. Dit brengt mede een verzwakking van de donkere „vleugels" dier lijnen in het spectrum van den rand. Immers in elke monochromatische schijf neemt de helderheid snel toe van den rand naar binnen, zoodat op de plaats, die wij voor de spleet hebben uitgekozen, de lichtsoorten van groote schijven reeds meer aan intensiteit gewonnen zullen hebben dan de lichtsoorten wier schijf de gemiddelde grootte heeft, en dus betrekkelijk lichtsterk zullen zijn. Lichtsoorten van groote schijven nu zijn juist die, welke aan de „vleugels" beantwoorden; zij zullen dus, vergeleken met de overige deelen van het spectrum, helderder zijn in het randspectrum dan in het spectrum van de centrale deelen der schijf. Weliswaar neemt voor alle lichtsooren de *absolute* helderheid af van het midden naar den rand; maar voor licht dat sterk verstrooid en gebroken wordt is het gebied waar de snelle afneming plaats heeft een weinig naar buiten verschoven; derhalve is zulk licht, op een bepaald punt nabij den rand, minder verzwakt dan het gemiddelde licht. De relatief grootere sterkte in het randspectrum openbaart zich als een vernauwing van de lijn of een verzwakking van haar vleugels.

Nog een andere oorzaak is er, die bij lijnen van hoofdbestand-

deelen een geleidelijke verzwakking van de vleugels naar den rand der schijf moet teweegbrengen. Zij berust eveneens op verstrooiing door breking. Maar ter vergelijking zullen wij éérst nog de rol der moleculaire verstrooiing bespreken.

Daar volgens de bekende formule van RAYLEIGH (voor den verstrooiïngscoëfficient) de moleculaire verstrooiïng niet alleen toeneemt met afnemende golflengte, maar bovendien snel stijgt bij het naderen van elke eigenfrequentie, varieert de „nevelachtigheid" der zon zeer sterk met de lichtsoort waarin men haar beziet. Zij is grooter voor violet dan voor rood licht, en grooter voor R-licht en V-licht dan voor de aangrenzende lijnvrije deelen van het spectrum. Nevelachtigheid maakt dat dieper liggende structuren minder goed te onderkennen zijn (vandaar het veranderend karakter van spectro-heliogrammen naarmate de gekozen lichtsoort de kern van een lijn nadert), en veroorzaakt verzwakking van het direct doorgelaten licht (dit verklaart voor een deel de duisterheid der Fraunhofersche lijnen).

Bij de moleculaire verstrooiïng nu voegt zich de verstrooiïng door refractie in onregelmatige gradienten. Deze is vooral sterk voor het R-licht en V-licht der lijnen van hoofdbestanddeelen. Zij voert gemiddeld tot een versterking van dat licht in de randdeelen der schijf ten koste van het licht uit de meer centrale deelen [1]); en het is duidelijk dat ook dit proces zich toonen moet als relatieve verzwakking en verenging van de „gevleugelde" lijnen in het randspectrum.

4°. De vrij nauwkeurige overeenstemming van de golflengten der flits-lijnen met de golflengten der Fraunhofersche lijnen *aan den rand* is juist wat men verwachten zou op grond van de anomale dispersietheorie. Beide klassen van lijnen toch ontstaan door hetzelfde verstrooiïngsproces in bijna dezelfde lange kolom van gassen. Iedere kleine toename in den graad van verstrooiïng zou in den regel de Fraunhofersche lijn iets donkerder, de flits-lijn iets lichter maken. Indien derhalve de verstrooiïngs-effecten een weinig sterker zijn voor het R-licht dan voor het V-licht, zal zich dit openbaren bij de flitslijn en bij de Fraunhofersche lijn als ongeveer even groote verplaatsingen naar het rood. Het is dus, volgens deze zienswijze, *niet* [2]) moeilijk te begrijpen waarom dubbele omkeeringen nagenoeg altijd

[1]) Zooals bijvoorbeeld een ballon van ijsglas werkt op de straling van een daarbinnen geplaatste lichtbron.

[2]) Men vergelijke hiertegenover ADAMS and BURWELL, Mt. Wilson Contr. No. 95 p. 26—28, en Comm. to the Nat. Acad. of Sc. No. 4. Men zal opmerken dat onze redeneering tot gevolgtrekkingen voert, lijnrecht tegenovergesteld aan die welke ADAMS en BURWELL hebben afgeleid uit *hunne* opvatting van de anomale dispersie-theorie.

symmetrisch zijn, niettegenstaande het brekend vermogen van de zonne-atmosfeer in den regel grooter is aan den rooden kant van een absorptielijn.

V. *Aanvullende opmerkingen.*

Er zijn nog enkele tegenwerpingen van ST JOHN overgebleven, waaraan in het voorafgaande nog niet, hetzij uitdrukkelijk of stilzwijgend, aandacht geschonken is.

Op blz. 39 van Mt. Wilson Contr. N°. 93 wijst ST. JOHN op het bestaan van lijnverplaatsingen ook wanneer de spleet van den spectrograaf loodrecht staat op den radius der zonneschijf die gaat door het midden der umbra van een zonnevlek. Uit vroegere publicaties van EVERSHED en ST. JOHN had ik begrepen, dat dergelijke verplaatsingen vrij zeldzaam waren en niet systematisch voorkwamen; daarom opperde ik het denkbeeld dat ze verklaard zouden kunnen worden uit toevallige verschillen in de lichtbreking aan tegenoverstaande kanten der vlek. Nu echter waarnemingen volgens meer verfijnde methoden hebben getoond, dat zulke verplaatsingen „voorkomen en weken lang zichtbaar blijven bij regelmatige en symmetrische vlekken," ben ik geneigd ze voor een deel toe te schrijven, evenals ST. JOHN, aan het DOPPLER-effect, behoorende bij de vortexbeweging. Het schijnt mij meer aannemelijk, dat de rondgaande beweging om een vortex voldoende snel zal zijn om door haar DOPPLER-effect te kunnen worden waargenomen, dan de radiale beweging in een vlek; en de boven aangehaalde waarnemingen van HANSKY (vergel. de noot op blz. 682) over eigen-beweging van zonnevlekken schijnen te bewijzen, dat werkelijke stroomingen van stof met snelheden van 0,1 tot 0,4 kilometers per seconde op de zon voorkomen.

Op bladz. 40 l. c. legt ST. JOHN wederom nadruk op het feit dat in het spectrum van de penumbrae sommige sterke lijnen relatieve verplaatsingen toonen, in richting tegengesteld aan die welke het algemeene EVERSHED-effect vormen, en hij zegt dat tot heden de anomale dispersie-theorie niet in staat geweest is, daarvoor een verklaring aan de hand te doen. Tweemaal reeds heb ik zelf op dat punt de aandacht gevestigd (op blz. 25 en blz. 30 van de gekritiseerde verhandeling); daarbij wees ik op de vermoedelijke oorzaak van de moeilijkheid en behield mij het nader onderzoek van het vraagstuk voor. Dit laatste doe ik nu weer, daar een bevredigende oplossing nog niet gevonden is.

Een derde punt is, dat de dispersie-theorie tot nu toe geen verklaring gegeven heeft van de kenmerkende verschillen in de

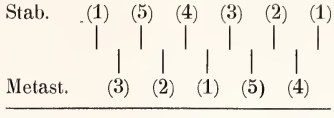
gedragingen der elementen, zooals die welke zich vertoonen in de verplaatsingen der lijnen van ijzer, titanium, en de zware elementen, wanneer lijnen uit eenzelfde deel van het spectrum en van gelijke intensiteit met elkaar vergeleken worden. Inderdaad heb ik vooralsnog geen bijzondere aandacht geschonken aan dit belangrijke onderwerp, omdat het, van ons standpunt bezien, noodig scheen in de eerste plaats het onderzoek te richten op algemeene optische zonneverschijnselen, zooveel mogelijk in 't midden latende welke afzonderlijke elementen daarbij in 't spel zijn. Maar in de toekomst moeten die specifieke verschillen natuurlijk ook onder de oogen worden gezien. Thans zou ik slechts het vermoeden willen uitspreken dat de verandering der samenstelling van het gasmengsel met toenemende hoogte ons wel den sleutel ter oplossing van dit vraagstuk zal leveren.

Aan de gestrenge critiek, door St. John en Adams en Burwell op eenige van mijne laatste verhandelingen uitgeoefend, zijn wij verschuldigd dat verschillende zwakke punten zijn aan den dag gekomen zoowel in de wijze waarop de anomale dispersietheorie van zonneverschijnselen was ontwikkeld, als in de voorstellingen welke zich omtrent haar bij anderen hadden gevestigd. Die tekortkomingen konden dus nu worden verbeterd of verklaard. Intusschen zie ik geen reden om verandering te brengen in de hoofdconclusies, uitgesproken in die vroegere verhandelingen, behalve in zooverre als een duidelijke aanwijzing van het bestaan van wederzijdschen invloed van Fraunhofersche lijnen nog niet verkregen is uit waarnemingen over het Evershed-effect in zonnevlekken, maar wèl opgesloten schijnt te liggen in de uitkomsten der onderzoekingen van Albrecht over de golflengten van ijzerlijnen in het zonnespectrum.

Scheikunde. — De Heer Schreinemakers biedt eene mededeeling aan over: „*In-, mono- en divariante evenwichten.*" IV.

7. Andere voorstelling van P,T-diagrammen. Om het aantal teekeningen van PT-diagrammen niet onnoodig uit te breiden, zullen wij deze diagrammen op eene andere wijze voorstellen. Nemen wij b.v. het P,T-diagram in fig. 2 (II) [1]; wij zullen dit voorstellen door het volgende beeld, dat wij eene symbolische voorstelling van dit diagram zullen noemen.

[1]) Het Romeinsche I, II of III tusschen haakjes verwijst naar mededeeling I, II of III.



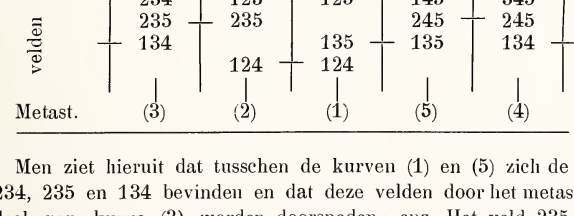
(1)

In het P,T-diagram [fig. 2 (II)] volgen nl., uitgaande van kurve (1) in rechtsche richting, de stabiele kurvendeelen elkaar op in de volgorde (1), (5), (4), (3), (2), (1); deze volgorde is in de symbolische voorstelling (1) voorgesteld door den bovensten regel. Ten einde vergissing te voorkomen is deze regel door „stab." aangegeven.

De benedenste regel, die door „metast." is aangegeven, heeft betrekking op de metastabiele kurvendeelen. Uit de symbolische voorstelling (1) blijkt dus, in overeenstemming met het P,T-diagram [fig. 2 (II)], dat tusschen kurve (1) en (5) het metastabiele deel van kurve (3) ligt; tusschen (5) en (4) het metastabiele deel van kurve (2), enz. Evenzoo blijkt dat kurve (5) tusschen de metastabiele deelen der kurven (2) en (3) ligt, enz. Kurve (1) ligt tusschen de metastabiele deelen der kurven (3) en (4); men ziet dit duidelijk, als men zich het diagram (1) verder naar rechts voortgezet denkt.

Om uit het diagram te zien welke kurven rechts en welke links van eene bepaalde kurve, b.v. van kurve (1) liggen, bedenke men dat de grens tusschen rechts en links van kurve (1) gevormd wordt door het metastabiele deel dezer kurve (1). Men ziet hieruit dat (5) en (4) rechts, dat (2) en (3) links van (1) liggen. Evenzoo blijkt dat (4) en (3) rechts, (1) en (2) links van kurve (5) liggen.

Men kan in de symbolische voorstelling ook nog de verschillende velden opnemen; doet men dit voor het voorafgaande diagram (1), dan vinden wij het diagram (2).



(2)

Men ziet hieruit dat tusschen de kurven (1) en (5) zich de velden 234, 235 en 134 bevinden en dat deze velden door het metastabiele deel van kurve (3) worden doorsneden; enz. Het veld 235 breidt zich uit over kurve (5), het veld 124 over kurve (4), enz.; dit is door de horizontale verbindingslijnen aangegeven. Het veld 134

schijnt in diagram (2) uit twee van elkaar gescheiden deelen te bestaan. Dit is echter niet het geval; dit veld breidt zich nl. van kurve (5) over kurve (1) tot aan kurve (2) uit; deze uitbreiding over kurve (1) is in het diagram eveneens door een horizontale lijn aangegeven.

Wij zullen thans ook het P,T-diagram van fig. 6 (III) door eene symbolische voorstelling vervangen. In fig. 6 (III) zijn de velden niet aangegeven; wij zullen ze echter in de symbolische voorstelling opnemen. Evenals uit het P,T-diagram zien wij uit de symbolische

stab.	F'	A'	D'	B'	C'	E'	F'
velden	(BF)	(AE)	(AE)	(AE)	(AE)		
			(DE)	(DE)	(DE)		
		(AC)	(AC)	(AC)			
		(BF)	(BF)				
		(AB)	(AB)	(BE)	(BE)		
	(DF)	(DF)	(CD)	(CD)	(CF)	(CF)	
	(AF)	(AD)	(BD)	(BC)	(CE)	(EF)	
metast.	$C'E'$			F'		$A'D'B'$	

(3)

voorstelling dat de kurven drie bundels vormen nl. één driekurvigen bundel $(A'D'B')$, één tweekurvigen bundel $(C'E')$ en één eenkurvigen bundel (F').

De velden zijn in diagram (3) aangegeven door de twee ontbrekende phasen tusschen haakjes te plaatsen; zoo beteekent b.v. (AF) het veld met de phasen B, C, D en E.

In het geheel vindt men 15 velden; eenige dezer velden breiden zich over een of meer kurven uit; dit is in het diagram door horizontale verbindingslijnen aangegeven.

Even als in het P, T-diagram zelf kan men ook in de symbolische voorstelling de ligging der velden gemakkelijk afleiden. Zoo moet men b.v. tusschen F' en A' het veld (AF) vinden; tusschen F' en D' het veld (DF), dat zich dus over kurve A' heen uitbreidt; tusschen F' en B' het veld (BF), dat zich dus over de kurven A' en D' uitbreidt. Tusschen F' en C' vindt men het veld (CF); dit veld (CF) breidt zich niet uit over de kurven A', D' en B', want dan zou het zich eveneens over het metastabiele deel van kurve F' uitbreiden, wat niet mag; het gaat dus van F' uit over kurve E' naar C'. Tusschen F' en E' vindt men het veld (EF). Handelt men op dezelfde wijze met elk der andere kurven, dan vindt men eene veldverdeeling als in de symbolische voorstelling (3).

Men ziet in dit diagram (3) ook weer den regel bevestigd dat elk veld, dat zich over het stabiele of metastabiele deel eener kurve $F''P$ uitstrekt, ook de phase F_P bevat. Zoo ziet men b.v. dat de velden (BF), (DF) en (AF) zich over de metastabiele deelen der kurven C'' en E'' uitstrekken; elk dezer velden bevat dan ook de phasen C en E. De velden (BF) en (DF) breiden zich over het stabiele deel van kurve A'' uit; beide velden bevatten dan ook de phase A. Het veld (AE) breidt zich uit over de stabiele deelen der kurven D', B' en C'' en over het metastabiele deel van kurve F''; het bevat dan ook de phasen B, C, D en F; enz.

8. Systemen met een willekeurig aantal komponenten.

Wij hebben de methode, om de P,T-diagrammen af te leiden, tot nog toe slechts op binaire, ternaire en quaternaire systemen toegepast. Wij handelden daarbij op de volgende wijze.

Wij stelden de samenstellingen der phasen, die in het invariante evenwicht optreden, door punten in een concentratiediagram vóór. Voor binaire stelsels was dit concentratiediagram eene rechte lijn, voor ternaire stelsels een plat vlak, voor quaternaire stelsels de ruimte.

De punten, die de samenstellingen der phasen aangeven, kunnen in deze diagrammen op verschillende wijzen ten opzichte van elkaar liggen; wij vonden voor binaire stelsels ééne ligging [fig. 2 (I)], voor ternaire drie [fig. 1, 3 en 5 (II)], voor quaternaire vier [fig. 1, 3, 5 en 7 (III)] verschillende liggingen.

Daar bij elk dezer verschillende liggingen een bepaald P,T-diagram behoort, zoo vonden wij voor binaire stelsels één [fig. 2 (I)], voor ternaire stelsels drie [fig. 2, 4 en 6 (II)] en voor quaternaire stelsels vier [fig. 2, 4, 6 en 8 (III)] verschillende typen van P,T-diagrammen.

Daar voor stelsels met meer dan vier komponenten het concentratiediagram niet meer voor te stellen is, (tenzij in eene ruimte met meer dan drie afmetingen) zoo kunnen wij de tot nu toe gevolgde methode ook niet meer op dezelfde wijze toepassen.

Toch kan men, zooals wij verder zullen zien, voor elk willekeurig stelsel de verschillende typen van P,T-diagrammen afleiden. Alvorens deze vraag te bespreken zullen wij echter eerst nog aangeven op welke wijze men in elk bepaald geval het bijbehoorende P,T-diagram kan afleiden.

Wij beschouwen een stelsel van n-komponenten, in welks invariantpunt de $n+2$ phasen $F_1 \ldots F_{n+2}$ optreden. Van dit punt gaan de $n+2$ monovariante kurven $(F_1) \ldots (F_{n+2})$ uit. Als de samenstellingen der $n+2$ phasen bekend zijn, dan zijn, zooals wij

in mededeeling I gezien hebben, de reacties, die in elk der monovariante evenwichten $(F_1) \ldots (F_{n+2})$ optreden, volkomen bepaald.

Voor de reactie tusschen de phasen van het evenwicht (F_1) schrijven wij:

$$a_2 F_2 + a_3 F_3 + \ldots + a_{n+2} F_{n+2} = 0 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (4)$$

voor die van het evenwicht (F_2):

$$b_1 F_1 + b_3 F_3 + \ldots + b_{n+2} F_{n+2} = 0 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (5)$$

voor die van het evenwicht (F_3):

$$c_1 F_1 + c_2 F_2 + c_4 F_4 + \ldots + c_{n+2} F_{n+2} = 0 . \quad . \quad . \quad (6)$$

enz. Daar er in het geheel $n + 2$ monovariante evenwichten optreden, hebben wij dus ook $n + 2$ reactievergelijkingen.

Deze $n + 2$ vergelijkingen zijn echter niet van elkaar onafhankelijk, maar zij hangen samen en wel zóó, dat twee hunner voldoende zijn om de n andere te bepalen. Kent men b.v. de reactievergelijkingen voor de evenwichten (F_1) en (F_2), dan vindt men die voor (F_3), door uit de beide eerste F_2 te elimineeren. Elimineert men dus uit (4) en (5) F_2 dan vindt men (6). Om de reactievergelijking voor het evenwicht (F_4) te vinden elimineere men dus F_4 uit (4) en (5), enz.

Wij vinden dus: Kent men de reactievergelijkingen voor 2 der $n + 2$ evenwichten $(F_1) \ldots (F_{n+2})$, dan zijn die voor de n andere evenwichten eveneens bekend.

Men kan dit ook op de volgende wijze uitdrukken: van de $n + 2$ phasen, die in een invariant punt optreden, kan men de samenstelling van twee dezer phasen voorstellen met behulp der n andere.

Men kan hiervoor ook zeggen: in eene ruimte met $n-1$ afmetingen kan men elk punt voorstellen met behulp van n andere punten dezer ruimte.

Wij zullen onze vorige beschouwingen eerst toepassen op een reeds vroeger behandeld geval, nl. op een ternair stelsel. In een invariant evenwicht treden de phasen P, Q, R, S en T op; de van het invariante punt uitgaande kurven noemen wij P', Q', R', S' en T'. Als de samenstellingen der phasen bekend zijn, dan kan men, zooals boven aangetoond, de reactievergelijkingen vinden. Wij nemen aan dat deze voor de phasen van het evenwicht P':

$$6Q = R + 2S + 3T. \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (7)$$

en voor de phasen van het evenwicht Q':

$$9P = 2R + 3S + 4T. \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (8)$$

is. Uit (7) volgt:

$$Q' \mid P'' \mid R'S'T'' \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (7a)$$

en uit (8):

$$R'S'T'' \mid Q' \mid P' \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (8a)$$

Wij hebben (7*a*) en (8*a*) zoo geschreven, dat P'' rechts van Q' ligt. [De lezer teekene gemakshalve deze en de volgende kurven in een P,T-diagram; van dit P,T-diagram geeft (9) eene symbolische voorstelling].

Stab.	Q'				P''		T''	S'	R'		Q'	
	|		|	|	|		|	|	|		|	
Metast.	T''	S'	R'		Q'					P''		

(9)

Daar volgens (7*a*) R' S' en T'' rechts van P'' en volgens (8*a*) deze kurven links van Q' moeten liggen, zoo liggen zij dus tusschen de metastabiele verlengden van P'' en Q'. Omgekeerd moeten de metastabiele verlengden van R', S' en T' tusschen P'' en Q' liggen.

Wij moeten nu nog de ligging der kurven R', S' en T'' ten opzichte van elkaar bepalen. Wij elimineeren daartoe R uit (7) en (8); wij vinden:

$$12Q = 9P + S + 2T \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (10)$$

dus:

$$Q' \mid R' \mid P'\ S'\ T'' \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (10a)$$

Hieruit blijkt dat S' en T'' aan dezelfde zijde van R' moeten liggen als P'; R' moet dus liggen zooals in (9) aangegeven.

Om nu nog de ligging van S' en T'' ten opzichte van elkaar te vinden, elimineeren wij S uit (7) en (8); wij vinden:

$$18Q + R = 18P + T \quad . \quad . \quad , \quad . \quad . \quad . \quad (11)$$

dus

$$Q'R' \mid S' \mid P'T'' \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad , \quad . \quad (11a)$$

Hieruit blijkt dat S' tusschen R' en T'' moet liggen, zoodat het diagram bepaald is.

Elimineert men T' uit (7) en (8), dan vindt men:

$$24Q + 2R + S = 27P \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (12)$$

dus:

$$Q'R'S' \mid T'' \mid P' \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (12a)$$

wat met de ligging der kurven in het diagram in overeenstemming is.

Wij vinden dus: bestaan tusschen de vijf phasen de betrekkingen (7) en (8), dan krijgt men een P,T-diagram, dat men symbolisch door (9) kan voorstellen. De kurven vormen drie bundels, nl. één driekurvigen bundel ($T''S'R'$) en twee eenkurvige bundels, nl. de

kurven P' en Q'. Het diagram behoort dus tot type III [fig. 6 (II)]; de vijf phasen vormen dus de hoekpunten van een biconcaven vijfhoek.

Wij nemen thans als voorbeeld een stelsel van vijf komponenten, zoodat wij de ligging der phasen ten opzichte van elkaar niet meer kunnen voorstellen, tenzij in eene ruimte van vier afmetingen. Kent men echter de samenstellingen der 7 phasen P, Q, R, S, T, U en V, die in een septupelpunt optreden, dan zijn ook de reacties, die in de 7 monovariante stelsels kunnen optreden, bekend. Nemen wij aan dat de reactie tusschen de phasen van het evenwicht P':

$$Q + 2R + 3S = T + U + 4V \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (13)$$

en die tusschen de phasen van het evenwicht Q':

$$2 + P + R + T = S + 2U + V \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (14)$$

is. Voor die tusschen de phasen van het evenwicht R' vinden wij dan door eliminatie van R uit (13) en (14):

$$Q + 5S + 3U = 4P + 3T + 2V \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (15)$$

Voor die van het evenwicht S' volgt:

$$Q + 6P + 5R + 2T = 7U + 7V \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (16)$$

voor die van het evenwicht T':

$$Q + 2P + 3R + 2S = 3U + 5V \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (17)$$

voor die van het evenwicht U':

$$2Q + 3R + 7S = 2P + 3T + 7V \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (18)$$

en voor die van het evenwicht V':

$$Q + 7S + 7U = 8P + 2R + 5T \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (19)$$

Uit deze reactievergelijkingen volgt:

$$Q'R'S' \,|P'|\, T'U'V' \quad . \quad (13a) \qquad S'U'V' \,|Q'|\, P'R'T' \quad . \quad (14a)$$

$$Q'S'U' \,|R'|\, P'T'V' \quad . \quad (15a) \qquad P'Q'R'T' \,|S'|\, U'V' \quad . \quad (16a)$$

$$Q'P'R'S' \,|T'|\, U'V' \quad . \quad (17a) \qquad Q'R'S' \,|U'|\, P'T'V' \quad . \quad (18a)$$

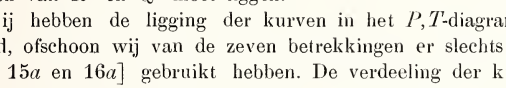
$$Q'S'U' \,|V'|\, P'R'T' \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (19a)$$

In (13a) en (14a) is P' rechts van Q' genomen, zoodat wij dat eveneens in het P,T-diagram zullen doen. [De lezer teekene zich gemakshalve weer deze en de volgende kurve in een PT-diagram; hij zal dan zien dat (20) hiervan eene symbolische voorstelling geeft]. Verder blijkt uit (13a) en (14a) dat R' links van P' en rechts van Q', dus tusschen P' en Q' ligt. Uit (13a) en (14a) volgt verder dat S' links van P' en van Q' ligt, dus in den hoek, gevormd door het stabiele deel van Q' en het metastabiele deel van P'. Ook volgt uit (13a) en (14a) nog dat T' rechts van P' en Q' ligt, dus binnen den hoek, gevormd door het stabiele deel van P' en het metastabiele deel van Q'.

Daar deze hoek echter door het metastabiele deel van kurve S' in twee stukken wordt verdeeld, moeten wij ook de plaats van S' en T'' ten opzichte van elkaar nog bepalen. Wij zien dit b.v. uit (16a), waaruit blijkt dat T'' aan dezelfde zijde van S' moet liggen als de kurven P'', Q' en R'. Kurve T'' ligt dus binnen den hoek gevormd door het stabiele deel van P'' en het metastabiele van S'.

Uit (13a) volgt verder dat U' en V' rechts van P'', uit (14a) dat deze kurven links van Q' liggen; U' en V' liggen dus binnen den hoek, gevormd door de metastabiele deelen van P'' en Q'. Binnen dezen hoek vindt men echter ook nog het metastabiele deel van kurve R', zoodat wij de ligging van R', U' en V' ten opzichte van elkaar nog moeten bepalen. Men vindt dit gemakkelijk uit (15a); hieruit blijkt dat U' aan dezelfde zijde van R' ligt als Q' en S'; U' ligt dus binnen den hoek gevormd door de metastabiele deelen der kurven R' en P''. Verder volgt dat V' aan dezelfde zijde van R' ligt als de kurven P'' en T'', zoodat V' tusschen de metastabiele deelen van R' en Q' moet liggen.

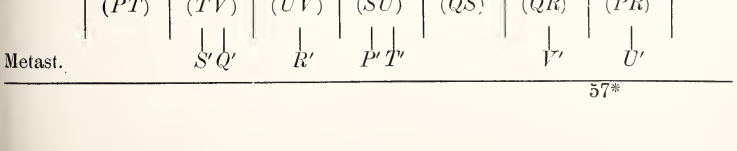
Wij hebben de ligging der kurven in het P,T-diagram dus bepaald, ofschoon wij van de zeven betrekkingen er slechts vier [13a, 14a, 15a en 16a] gebruikt hebben. De verdeeling der kurven, die uit 17a, 18a en 19a volgt is met het P,T-diagram in overeenstemming.



(20)

Uit het P,T-diagram of zijne symbolische voorstelling (20) blijkt dat de kurven vijf bundels vormen nl. de twee tweekurvige bundels $(P'T'')$ en $(S'Q')$ en de drie eenkurvige bundels V'', U' en R'.

Neemt men in het diagram ook nog de velden op, dan vindt men de symbolische voorstelling (21).



(21)

Men vindt 21 velden, waarvan eenige zich over één of meer kurven uitbreiden; dit is in het diagram door horizontale verbindingslijnen aangegeven. Het veld (ST) schijnt in (21) uit twee van elkaar gescheiden deelen te bestaan; dit is echter niet het geval; beide deelen sluiten nl. over kurve P' heen aan elkaar. Het veld (ST) gaat dus van kurve S' uit over Q', R' en P' tot in T'; dat het van S' uit niet over U' en V' naar T' kan gaan, is wel duidelijk; in dit geval zou het nl. het metastabiele deel van kurve S' en T' bedekken, wat het niet mag.

Hetzelfde geldt voor de velden (RV), (QT) en (RT), die in (21) ook schijnbaar uit twee gescheiden deelen bestaan. Ook ziet men weer den regel bevestigd dat elk veld, dat zich over eene kurve F'_p uitstrekt, ook de phase F_p bevat.

Uit de voorafgaande beschouwingen blijkt: kent men de samenstellingen der phasen, die in een invariant punt optreden, dan kan men het bijbehoorende P,T-diagramtype afleiden.

Leiden, Anorg. Chem. Laboratorium.

(*Wordt vervolgd.*)

Scheikunde. — De Heer Ernst Cohen biedt eene mededeeling aan over: „*De Metastabiliteit der Elementen en Verbindingen als gevolg van Enantiotropie of Monotropie en haar beteekenis voor Chemie, Physika en Techniek.*" I.

(Medegedeeld in de vergadering van 26 Juni 1915).

1. In mijne mededeelingen over „de Metastabiliteit onzer Metaalwereld als gevolg van Allotropie en haar beteekenis voor Chemie, Physika en Techniek" [1]), die zich aansloten bij de onderzoekingen, welke ik met mijne medewerkers over de allotropie der metalen had uitgevoerd, werd er reeds op gewezen, dat het aan de enorm sterke vertragingen, die de aldaar gevonden omzettingen begeleiden, moet worden toegeschreven, dat bedoelde verschijnsels eerst thans zijn ontdekt.

Slechts door toepassing van bepaalde kunstgrepen: fijne verdeeling van het te onderzoeken materiaal, benevens het gebruik van een elektrolyt, waarmede het metaal in aanraking wordt gebracht, is het mogelijk geworden de snelheid dier omzettingen zoodanig te vergrooten, dat de verschijnsels thans binnen een matig tijdsverloop in het laboratorium kunnen worden bestudeerd.

[1]) Deze Verslagen **22**, 631 (1914); **23**, 199, 896 (1914); **23**, 1220 (1915).

2. Toen was vastgesteld, dat de metalen, gelijk wij die tot dusverre kenden, metastabiele systemen zijn, doordien daarin steeds verschillende allotrope modifikaties naast elkaar aanwezig zijn, rees de vraag, of zulks wellicht eveneens het geval is met de andere elementen (niet-metalen) en de chemische verbindingen m. a. w. of men bij de metalen met een bizondere eigenschap dier stoffen te maken had, dan wel met een speciaal geval van een geheel algemeen in de natuur optredend verschijnsel.

In deze en eenige volgende mededeelingen zal het materiaal worden behandeld, hetwelk als bewijs kan dienen, dat dit laatste inderdaad het geval is.

3. Slaan wij in de eerste plaats een blik op de *niet-metalen*, dan trekt al aanstonds de zwavel onze aandacht. Elke bladzijde van het interessante onderzoek van REICHER: „De Temperatuur der allotropische verandering van de Zwavel en haar afhankelijkheid van den Druk" [1]), dat ook de waarnemingen van andere auteurs op dit gebied resumeert, doet ons zien, dat eveneens bij deze stof geheel dezelfde verschijnsels optreden, die wij bij de allotrope omzettingen der metalen hebben leeren kennen.

4. In het bizonder worde hier nog genoemd het onderzoek van RUYS [1]), die tijdens eene overwintering in de Karazee op verzoek van VAN 'T HOFF eenige bepalingen heeft uitgevoerd omtrent de snelheid, met welke monokliene zwavel zich bij lage temperatuur stabiliseert. Wordt gesmolten zwavel „abgeschreckt", dan gaat slechts een klein gedeelte onmiddellijk in den rhombischen vorm over. Beide vormen blijven bij lage temperatuur (—36° tot —15°; —31° tot —8°) gedurende langen tijd (12 à 10 dagen) naast elkaar bestaan en zelfs bij kamertemperatuur kan het lang duren, eer de stabiliseering geheel is afgeloopen.

Geheel in overeenstemming hiermede zijn de resultaten van GERNEZ [2]), later verkregen.

5. Evenals bij de metalen elektrolyten een enorme versnelling der stabiliseering te weeg brengen, doen oplosmiddelen dit bij de zwavel. Geringe hoeveelheden daarvan zijn voldoende (ik wijs hier thans reeds op in verband met later te beschrijven verschijnsels, zie § 9). Zoo zegt REICHER op blz. 30 der genoemde verhandeling: „Werd

[1]) Rec. des Trav. chim. des Pays-Bas **3**, 1 (1884). Zeitschr. für Kristallographie **8**, 593 (1884).

[2]) Ann. de Chim. et de Phys. (6) **7**, 233 (1886). Speciaal aldaar pag. 240.

uit zwavelkoolstof gekristalliseerde zwavel, waaruit de zwavelkoolstof niet door droging verwijderd was, gesmolten, dan veranderde de vast geworden monokliene zwavel zeer snel in rhombische; na een tweede smelting, waarbij dus een deel der zwavelkoolstof vervluchtigde, geschiedde dit langzamer en bij een volgende nog langzamer".

6. Richten wij ons thans tot de verbindingen, anorganische zoowel als organische, dan zij er allereerst op gewezen, dat het aantal dier stoffen, waarvan polymorphe modifikaties bekend zijn, met den dag toeneemt. Terwijl men een eeuw geleden slechts één enkel voorbeeld op dit gebied kende, telt men ze thans bij honderden, zoo niet duizenden. Zoowel op anorganisch als organisch gebied ligt hier een groot veld ter ontginning voor ons. Om slechts eenige namen te noemen van verbindingen, welke zich dagelijks in handen van den chemicus bevinden, worde er aan herinnerd, dat bv. NH_4Cl, NH_4Br, HgI_2, HgS, PbO, KNO_3, $AgNO_3$, $Pb(NO_3)_2$, K_2SO_4, K_2CrO_4, $CaCO_3$, KCNS, NH_4CNS enz., enz. in meer dan eenen kristalvorm bekend zijn. Die vormen zijn veelal enantiotroop.

7. Treden hier nu dezelfde verschijnsels op, als wij bij de metalen hebben waargenomen, d. w. z. vindt men hier dezelfde sterke vertragingsverschijnsels, die er toe leiden, dat beide (of meer) vormen der verbindingen naast elkaar kunnen blijven bestaan in een temperatuurgebied, waar een of meer dier vormen metastabiel is (zijn)? Nader onderzoek heeft mij geleerd, dat zulks inderdaad het geval is.

8. Een stof, bij uitstek geschikt om de genoemde verschijnsels te bestudeeren, bleek thallopikraat te zijn, dat physisch-chemisch door W. O. Rabe [1]), kristallographisch door S. Stevanovíc [2]) is onderzocht. De zeer sprekende kleursverandering, die hier optreedt, maakt, dat de verschijnsels zich ook bizonder tot demonstratie leenen. Ik heb de waarnemingen, door Rabe beschreven, herhaald en uitgebreid en in allen deele bevestigd bevonden.

9. De bereiding van het zout in zuiveren toestand geschiedde als volgt: Zuiver thallium werd in zwavelzuur opgelost, het thallosulfaat drie malen omgekristalliseerd en in water opgelost. Aan die oplossing werd een oplossing van zuiver, gekristalliseerd barium-

[1]) Zeitschr. für physikal Chemie **38**, 175 (1901).

[2]) Zeitschr. für Kristallographie **37**, 257 (1903).

hydroxyd toegevoegd (in uiterst geringe overmaat). Men filtreert het bariumsulfaat af en neutraliseert de oplossing van thallohydroxyd met een waterige oplossing van pikrinezuur (drie maal uit alkohol omgekristalliseerd). Het thallopikraat slaat steeds (onafhankelijk van de temperatuur der oplossing) *citroen-geel* neer. Is de temperatuur der bovenstaande vloeistof beneden ± 40° gedaald, dan treden naast de gele kristallen roode op; na eenige dagen is het geheele neerslag rood geworden, indien men het in aanraking met de bovenstaande vloeistof aan zich zelf overlaat. De stof werd een drietal malen uit water omgekristalliseerd.

Het roode pikraat ($d.\frac{17°}{4°} = 3.16$) is monoklien, het gele ($d.\frac{17°}{4°} = 2.99$) triklien.

10. Rabe had door oplosbaarheidsbepalingen der beide vormen in water alsmede in methylalkohol als overgangstemperatuur 46° gevonden. Hij meende, dat de dilatometrische methode in verband met de nader te beschrijven vertragings-verschijnsels hier niet bruikbaar zou zijn. Ik heb intusschen het overgangspunt ook dilatometrisch kunnen bepalen door opheffing der vertraging (toevoeging van water) en eveneens 46° voor dit punt gevonden.

11. Het roode zout werd boven zwavelzuur in vakuo gedurende langen tijd (eenige weken) scherp gedroogd. Herhaling en uitbreiding der proeven van Rabe leverde het volgende resultaat:

1. Verwarmt men de droge, roode kristallen gedurende 24 uren op 76°, (d. i. dus 30° boven het overgangspunt!) dan vertoonen zij op sommige plaatsen gele stippen.

2. Verwarmt men de droge, roode kristallen gedurende eenige uren op 100°, (dat is dus 54° boven het overgangspunt!) dan is kleursverandering niet ingetreden.

3. Worden zij in drogen toestand op 130° verwarmd, dan zetten zij zich binnen enkele sekunden in de gele modifikatie om.

4. Voegt men sporen van eenig oplosmiddel, b.v. water, aethylalkohol, methylalkohol, of aether toe, dan wordt de omzettingssnelheid enorm vergroot. Zoo treedt bv. bij 100° na toevoeging van een spoor water, de omzetting onmiddellijk in.

5. In drogen toestand blijven beneden 46° (b.v. bij kamertemperatuur) de gele kristallen onveranderd naast de roode bestaan. Zelfs na eenige maanden kon dilatometrisch bij 15° het intreden der omzetting niet worden waargenomen, mettegenstaande de dilatometer (lumen der kapillair 0.8 m.m.) een mengsel van 150 gram

roode en een even groote hoeveelheid gele kristallen bevatte en de omzetting met eene volumeverandering van $\pm 6\ \%$ gepaard gaat.

12. Uit het bovenstaande blijkt, dat hier zoowel ver boven als beneden de overgangstemperatuur geheel dezelfde vertragingsverschijnsels optreden, als bij de metalen werden waargenomen: tengevolge hiervan is de verbinding, zooals wij die in zuiveren toestand in handen hebben, een metastabiel systeem.

Terwijl dit nu bij de metalen het steeds voorkomende geval is en de stabiliseering slechts door opzettelijk aangewende kunstmiddelen ten uitvoer kan worden gebracht, treedt bij vele (de meeste?) chemische verbindingen die stabilisatie in de omstandigheden, die in het laboratorium heerschen, als het ware van zelf in, doordien in het dagelijksch leven steeds de stof aanwezig is, die de stabilisatiesnelheid in sterke mate verhoogt: een oplosmiddel. Hier moet men in tegenstelling tot hetgeen bij de metalen het geval is, bizondere wegen inslaan om de aanwezigheid daarvan (in sporen) geheel buiten te sluiten. Wordt nl. de droging niet tot het uiterste doorgevoerd en blijven er sporen van de vloeistof, waaruit de stof door kristallisatie is verkregen, in de kristallen ingesloten, dan zijn deze hoeveelheden reeds voldoende om de stabilisatie met groote snelheid te doen plaats vinden (verg. het geval van de zwavel, § 5).

De *zuivere* verbinding is dus als een metastabiel systeem te beschouwen; dat wij vaak den stabielen vorm in handen krijgen, is aan de aanwezigheid van verontreinigingen (water of ander oplosmiddel) toe te schrijven.

13. Wij zullen later tal van andere voorbeelden in deze richting leeren kennen; hier worde nog op één enkel geval als voorbeeld gewezen. Verhit men KNO_3 boven zijn overgangspunt (129°), dan heeft er tengevolge der hooge temperatuur van zelf scherpe droging plaats. Wordt het droge zout in een volkomen droge omgeving snel afgekoeld, dan bereikt men weldra een temperatuurgebied, waarin de stabilisatiesnelheid (overgang in den α-vorm) zóó gering wordt, dat α- en β-KNO_3 naast elkaar als metastabiel systeem blijven bestaan.

Daar hier een kleursverschil tusschen de beide modifikaties (in tegenstelling tot hetgeen bv. bij thallopikraat het geval is) niet bestaat, zal men aan het uiterlijk der stof niet kunnen waarnemen, dat men bij kamertemperatuur met een metastabiel systeem te doen heeft. Bepaalt men zonder meer de physische konstanten van deze stof, dan vindt men natuurlijk geheel willekeurige waarden, die van hare thermische voorgeschiedenis afhangen.

Wordt dit systeem zonder bizondere voorzorgen (bv. aan de lucht) bewaard, dan neemt het materiaal spoedig voldoende water op om in korten tijd in den α-vorm over te gaan. Ik hoop op de bizonderheden dezer verschijnsels en hunne quantitatieve studie binnen kort terug te komen.

SAMENVATTING.

Uit het bovenstaande blijkt:

1°. Dat de niet-metalen evenals de metalen, die zonder meer uit hunne smelt zijn ontstaan, metastabiele systemen zijn tengevolge van het algemeen voorkomend verschijnsel van allotropie [1]).

2°. Dat de chemische verbindingen evenals de elementen tengevolge van het algemeen voorkomend verschijnsel der polymorphie metastabiele systemen zijn [2]).

3°. Dat de physische en mechanische konstanten van alle stoffen, elementen zoowel als verbindingen, zooals wij die tot dusverre kennen, toevallige waarden zijn, funkties van de thermische [3]) voorgeschiedenis dier stoffen en dat die konstanten opnieuw dienen te worden bepaald aan hare zuivere α-, β-, γ-. . . . modifikaties.

Utrecht, Juni 1915. VAN 'T HOFF-Laboratorium.

Scheikunde. — De Heer HOLLEMAN biedt eene mededeeling aan van den Heer C. H. SLUITER: *„De samenstelling der uit formaldoxime verkregen zoutzure zouten"*.

(Mede aangeboden door den Heer S. HOOGEWERFF).

Een mengsel van aequimoleculaire hoeveelheden hydroxylamine en formaldehyde in waterige oplossing levert na uitschudden met aether en drogen boven chloorcalcium, een oplossing van formaldoxime. Deze geeft met droog zoutzuurgas een amorphe witte neerslag van een zoutzuur zout. Door dit op te lossen in kokende methylalcohol en na bekoeling een groote overmaat drogen aether toe te voegen, ontstaat een kleurlooze olie, welke na korteren of langeren tijd grootendeels stolt tot een kristallijne massa. Hiervan vermeldt R. SCHOLL [4]) dat zij een wisselende samenstelling heeft tengevolge

[1]) Ook de gevallen van dynamische allotropie vallen hieronder.

[2]) Ook de gevallen van dynamische isomerie vallen hieronder.

[3]) Streng genomen, van de thermische, elektrische, photochemische. . . voorgeschiedenis, dus van de voorgeschiedenis in het algemeen.

[4]) Ber. **24**, 579 (1891).

van een voortschrijdende verandering gedurende de zoutvorming, terwijl W. R. Dunstan en A. L. Bossi [1]) aan de hand van eenige goed overeenstemmende analyses verklaren, dat het zout bestaat uit drie molekulen oxime met één molecule zoutzuur. Andere publicaties over dit onderwerp zijn mij niet bekend.

Om deze tegenstrijdige resultaten na te gaan, heb ik hun bereidingen herhaald en daarbij zoowel de concentratie der oximeoplossing als de hoeveelheid toegevoegd zoutzuur in aetherische oplossing sterk gevarieerd. Het bleek mij, dat het primair gevormde zout, zoowel aan de lucht als in vacuo boven zwavelzuur of boven kaliumhydroxyde, belangrijke hoeveelheden zoutzuur afstaat. Analyses van verschillende preparaten leverden dan ook nooit een overeenstemmend zoutzuurgehalte op. Dit kon door titratie met natriumhydroxyde en phenolphtaleïne als indicator of met zilvernitraat volgens Volhard volkomen scherp worden bepaald.

Wanneer ik het éénmaal uit methylalcohol en aether omgekristalliseerde product bij ongeveer 60° in een snellen luchtstroom, die door een waschflesch met sterk zoutzuurhoudend zwavelzuur gestreken was, van aanhechtende aether ontdeed, bleek het verkregen zout slechts weinig meer dan één molecule oxime op één molecule zoutzuur te bevatten. In vacuo boven zwavelzuur stond het in eenige uren zooveel zoutzuur af, dat het ongeveer twee moleculen oxime op een molecule zoutzuur bevatte. Veel meer zoutzuur stond het niet spoedig af. Preparaten, die een half jaar in droge omgeving bewaard waren, bleken gedeeltelijk vervloeid te zijn en bevatten toch nog ongeveer twee moleculen oxime op één molecule zoutzuur.

Door herhaaldelijk omkristalliseeren en weken lang drogen in vacuo boven kaliumhydroxyde werd eindelijk een zout verkregen, dat ten naaste bij drie moleculen oxime op één molecule zoutzuur bevatte. Meer zoutzuur kon echter op deze wijze niet worden onttrokken.

De bovenvermelde kleurlooze olie, waaruit zich de zoutkristallen afzetten, werd door een drogen luchtstroom bij 60° van aether bevrijd. De olie stond aan de lucht nog sterk zoutzuur af en was door koeling op — 20° niet tot stolling te brengen. Na weken lang staan in vacuo boven zwavelzuur bleek zij ongeveer twee moleculen oxime op één molecule zoutzuur te bevatten. Bij distillatie onder één atmospheer druk onderging zij bij ongeveer 110° een dergelijke ontleding als de vaste zouten bij smelting bij ongeveer 130° onder hevige zoutzuurontwikkeling.

Uit deze waarnemingen meen ik te mogen besluiten, dat er in

[1]) Journ. Chem. Soc. **73**, 357 (1898).

overeenstemming met de mededeeling van Scholl (loc. cit.) een verandering in het zoutmolecuul plaats grijpt onder den invloed van het vrije zoutzuur. Door de sterkte der basen te meten, welke aan de verschillende zouten ten grondslag liggen, heb ik getracht een inzicht te krijgen omtrent den aard dezer verandering.

Daartoe heb ik hun katalytischen invloed nagegaan op de verzeeping van aethylacetaat en op de inversie van rietsuiker bij 25°. De snelheidsconstanten der zouten (k') werden vergeleken met die van aequivalente hoeveelheden vrij zoutzuur (k).

De katalytische invloed der neutrale zoutmoleculen van het oxime werd bij het vrije zoutzuur zooveel mogelijk gecompenseerd door hieraan wisselende hoeveelheden keukenzout toe te voegen, welke zóó gekozen werden, dat zij overeenstemden met het niet gehydrolyseerde gedeelte van het oximezout. Men mag dan den hydrolyse graad $x = \frac{k'}{k}$ stellen.

Hieruit laat zich de dissociatieconstante der base berekenen volgens de formule $k_b = K_w \frac{1-x}{N \cdot x^2}$, waarin k_w het ionenproduct van water ($1{,}1 \cdot 10^{-14}$ bij 25°) en N de normaliteit der oplossing voorstelt. Gevonden werd bij:

Verzeeping met het zout, dat 1 *mol. oxime* op 1 *mol. HCl* bevat.

N. zout	k'	*N. HCl*		k	x	$k_b.10^{-13}$
0,050	3,857	0,050 + 0,03	NaCl	14,72	0,2620	23,85
0,100	5,712	0,100 + 0,08	,,	29,60	0,1930	24,05
0,200	8,859	0,200 + 0,16	,,	62,40	0,1419	23,65

Verzeeping met het zout, dat 3 *mol. oxime* op 1 *mol. HCl* bevat.

0,050	8,047	0,050 + 0,02	NaCl	14,22	0,5659	3,007
0,100	13,52	0,100 + 0,05	,,	29,47	0,4587	2,854
0,200	21,37	0,200 + 0,13	,,	62,28	0,3431	3,097

Verzeeping met het *vloeibare zout*, dat ongeveer 2 *mol. oxime* op 1 *mol. HCl* bevat.

0,050	13,77	Hierbij wordt x bijna $= 1$, zoodat k_b hieruit niet nauwkeurig genoeg bepaald kan worden. k_b is echter veel kleiner dan bij de vorige zouten.
0,100	27,77	

Inversie met het zout, dat 3 *mol. oxime* op 1 *mol. HCl* bevat.

0,050	10,03	0,050 + 0,02	NaCl	18,32	0,5472	3,356
0,100	17,64	0,100 + 0,05	,,	38,55	0,4575	2,877
0,200	26,71	0,200 + 0,13	,,	80,58	0,3315	3,376

Dergelijke metingen met vaste oximezouten, welke minder dan drie en meer dan één molecule oxime op één molecule zoutzuur bevatten, leverden constanten op, die tusschen de gevonden waarden voor k_b inliggen. De uitkomsten der inversiemetingen vertoonden een voldoende overeenkomst met die der verzeeping.

Uit deze waarden van k_b blijkt, dat naarmate het vaste zout minder zoutzuur bevat, de sterkte der base belangrijk afneemt, terwijl de base van het vloeibare zout verreweg het zwakste van alle is. Onder den invloed van zoutzuur schijnt dus een atoomverschuiving op te treden, waarbij de basische eigenschappen verminderen.

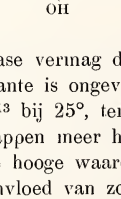
— Voor het monomoleculaire oxime zou deze verschuiving kunnen bestaan uit de vorming van formamide:

$$CH_2 : NOH \rightarrow O : CH \,.\, NH_2 .$$

Van formamide zijn echter geen goed gedefinieerde zoutzuurverbindingen bekend. Een nader onderzoek hiervan denk ik nog te ondernemen.

Waarschijnlijk komt mij deze verschuiving evenwel niet voor, daar het acetyl- en het benzoylderivaat benevens het formaldoxime zelf trimoleculair zijn. Bovendien is het bestaan van een zout $(CH_2 : NOH)_3 \,.\, HCl$ moeilijk met de genoemde verschuiving te rijmen.

Beter laten de feiten zich verklaren door een ringvorming van drie moleculen oxime aan te nemen. De structuur der base van het primair gevormde zoutzure zout zou dan zijn:

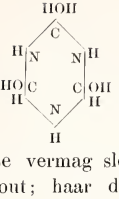


(I)

Eén molecule van deze base vermag drie moleculen zoutzuur te binden; haar dissociatie-constante is ongeveer $k_b = 23 \,.\, 10^{-13}$. Voor acetomine is $k_b = 6{,}5 \times 10^{-13}$ bij 25°, terwijl de hoogere homologen haast geen basische eigenschappen meer hebben. Voor formaldoxime mogen we dus een dergelijke hooge waarde van k_b verwachten.

Wanneer nu onder den invloed van zoutzuur een Beckmann'sche verschuiving begint in te treden, zouden de OH groepen met de aan de C gebonden H-atomen van plaats verwisselen.

Deze base van het secundair gevormde zoutzure zout zou dan de volgende structuur bezitten;



(II)

Eén molecule dezer base vermag slechts één molecule zoutzuur te binden tot een vast zout; haar dissociatieconstante is slechts $k_b = 3 \cdot 10^{-13}$. Inderdaad zijn dergelijke imidoverbindingen uiterst zwakke basen; dissociatieconstanten zijn er niet van bekend. In het onderhavige geval zal de aanwezigheid van de secundaire alcoholgroep $H.\overset{\diagup}{\underset{\diagdown}{C}}.OH$ door haar zoutvormend vermogen met sterke basen, het basisch karakter der imidogroep nog verzwakken.

De base van het vloeibare zoutzure zout is nog zwakker dan die der beide vaste zouten. Hierbij schijnt de BECKMANN'sche verschuiving ook haar tweede phase doorloopen te hebben, zoodat de carbonylgroep $\overset{\diagup}{\underset{\diagdown}{C}}:O$ is ontstaan, terwijl de ring verbroken is. Of we hier werkelijk met een derivaat van formamide te doen hebben, kan pas blijken, wanneer het zoutzure zout van deze stof nader onderzocht is.

Hoe kunnen de genoemde structuurformules de merkwaardige ontledingen verklaren, die DUNSTAN en BOSSI (loc. cit. p. 358) hebben bestudeerd? Een waterige oplossing van het zout $(CH_2 : NOH)_3 . HCl$ of van het trimoleculaire acetylderivaat met een overmaat zoutzuur in een gesloten buis op 120° verhit, leverde na eenige uren een mengsel van hydroxylamine en formaldehyde eenerzijds en van ammonia en mierenzuur anderzijds. Hoe geconcentreerder het zoutzuur was, des te meer van het eerste mengsel er ontstond.

Een overmaat H-ionen zou het evenwicht tusschen beide trimoleculaire basen verschuiven in de richting van de sterkste base, daar deze door zoutvorming het meeste wordt weggenomen. Inderdaad moet deze sterkste base (I) blijkens haar structuur onder wateropname hydroxylamine en formaldehyde leveren. De zwakkere base (II) moet dan echter ammonia en mierenzuur leveren, wat ook uit de structuur te verwachten is.

Ook de reductie van het zout $(CH_2 : NOH)_3 . HCl$, waarbij volgens DUNSTAN en BOSSI (loc. cit. p. 359) al de stikstof in ammoniak overgaat, is in overeenstemming met de structuur der zwakste base (II). Immers wanneer de OH-groep aan stikstof gebonden is, laat zij zich gemakkelijker reduceeren, dan wanneer zij aan koolstof gebonden is. De sterkere base (I) zou dus bij reductie methylamine moeten

leveren. Dit is ook gebleken het geval te zijn, wanneer het acetylderivaat gereduceerd wordt, tenminste voor een groot gedeelte.

Deze overwegingen zullen nader worden uiteengezet in een uitvoeriger verhandeling in het *Recueil d. tr. ch. d. Pays-Bas*, waarin tevens de analyse cijfers en de titratie- en draaiingscijfers der snelheidsmetingen zullen worden vermeld.

Daar oximen amphotere electrolyten zijn, heb ik getracht ook de dissociatieconstante van het zuur te bepalen. Uit de droge aetherische oplossing van formaldoxime slaat met natriummethylaat een weinig van een vast natriumzout neer. Dit is echter zóó onbestendig, dat ik het niet voldoende heb kunnen zuiveren om er betrouwbare snelheidsmetingen mee te kunnen doen.

's Hertogenbosch, Nov. 1915. *Lab. der Rijks H.B.S.* 5 *j.c.*

Natuurkunde. — De Heer LORENTZ biedt eene mededeeling aan van den Heer O. POSTMA: *„Entropie en waarschijnlijkheid"*.

(Mede aangeboden door den Heer P. ZEEMAN).

§ 1. Bij het kinetisch definieeren van de entropie is het noodzakelijk een functie S te bepalen, die 1°. voldoet aan de betrekking $dS = \frac{dQ}{T}$ bij overgang van een evenwichtstoestand naar een naburigen en 2°. in een geïsoleerd systeem, dat zich niet in evenwicht bevindt, toeneemt. Verschillende zulke definities zijn gegeven, waarbij nu eens meer aandacht werd geschonken aan de eene, dan aan de andere eigenschap. De S, die aan den tweeden eisch voldoet, moet dan voor het bijzonder geval dat er evenwicht is ook aan den eersten voldoen. Additioneele constanten hebben blijkbaar geen invloed; (onder *constant* wordt hier verstaan, bij 1: onafhankelijk van energie en volume; bij 2: onafhankelijk van plaats- en snelheidsverdeeling).

In verband met de quantentheorie zijn echter deze constanten meer op den voorgrond gekomen, vooral voorzoover zij afhangen van het elementairgebied g der phasenruimte van de moleculen en het aantal moleculen N. Naar aanleiding hiervan is ook meer de aandacht gevestigd op andere eigenschappen, waaraan de entropiefunctie behoort te voldoen en wel vooral: 3°. de entropie van een hoeveelheid stof is gelijk aan de som van de entropieën der deelen. Verder is nu ook de dimensie der grootheid van meer beteekenis geworden. Wanneer men nu op het voorbeeld van PLANCK met behulp der definitie $S = k \log W$ ($W =$ waarschijnlijkheid) de entropie in den

evenwichtstoestand bij een volkomen gas berekent en er gebruik van maakt, dat aan de eigenschap (3) voldaan moet zijn, komt men tot het resultaat dat het bovenbedoelde elementairgebied g evenredig met N moet zijn.

Tegen deze uitkomst worden echter belangrijke bezwaren aangevoerd door LORENTZ in zijn artikel: „Opmerkingen over de theorie der een-atomige gassen" [1]).

Aan deze uitkomst en dus aan de bezwaren ontkomt TETRODE door de voor de entropie gevonden uitdrukking door $N!$ te deelen. Hieromtrent merkt echter LORENTZ in genoemd artikel op, dat voor deze deeling geen physische reden te vinden is.

De bedoeling van dit artikel is vooral de hier bestaande moeilijkheden nog eens iets nader te beschouwen.

§ 2. Als men de entropie definieert door middel van $S = k \log W$, moet dus eerst de waarschijnlijkheid W gedefinieerd worden. In de Waarschijnlijkheidsrekening is men gewoon de waarschijnlijkheid te definieeren als: de verhouding tusschen het aantal gevallen van gelijke kans gunstig voor de gebeurtenis en het totale aantal gevallen van gelijke kans. Is er niet een eindig aantal van zulke gevallen aan te wijzen, dan komt hiervoor in de plaats: de verhouding tusschen het gebied der gunstige gevallen en het totale gebied (al of niet van een veranderlijk gewicht voorzien).

Wanneer men de waarschijnlijkheid van zekeren toestand bij een gasmassa wil bepalen (en in het vervolg zullen we ons slechts met volkomen gassen bezighouden) moet men onder dit gebied verstaan het gebied der mogelijke phasen van de gasmassa bij bepaalde onderstellingen van energie en volume. Het gebied der gunstige gevallen is dan de phaseëxtensie, waarvoor de toestand bestaat, waarvan de waarschijnlijkheid bepaald moet worden.

Wanneer wij op het voorbeeld van BOLTZMANN en GIBBS de gewichtsfunctie bij bepaalde energie als een constante beschouwen (of constant tusschen E en $E + dE$) krijgen we voor de waarschijnlijkheid eenvoudig de verhouding tusschen twee gebieden in de Γ-ruimte en wel van $6N - 1$ of $6N$ dimensies, naargelang we bepaalde E_0 of variable E tusschen E_0 en $E_0 + dE$ onderstellen [2]).

Het eerste ligt voor de hand, als we met EINSTEIN aan een tijdensemble denken, zoodat de waarschijnlijkheid gelijk is aan de verhouding van den tijd, waarin het systeem in den bepaalden toestand

[1]) Verslagen Kon. Ac. v. Wet. Amsterdam. Deel XXIII (1914) p. 515.

[2]) Hier en in het vervolg wordt gebruik gemaakt van begrippen en namen, gebruikt in het Encyclopaed. artikel van P. en T. EHRENFEST.

verkeert, tot den totalen tijd. Het tweede is meer passend, als men met GIBBS aan tegelijk bestaande mogelijkheden denkt, zoodat we ons de werkelijkheid kunnen voorstellen als gevormd door een willekeurige greep uit een ensemble. Het resultaat is natuurlijk in beide gevallen hetzelfde.

Als we ons houden aan de eerste methode en den toestand bepaald denken door de reeks der getallen n_1, n_2 enz., welke de aantallen moleculen voorstellen, waarvan de p's en q's tusschen bepaalde grenzen liggen, dus de molecuul-phase-punten in bepaalde elementjes g der μ-ruimte (phase-ruimte van het enkele molecuul), dan is dus bij bepaalde E_0 de waarschijnlijkheid van dien toestand gelijk aan de breuk:

$$\frac{\text{deel van het oppervlak } E(pq) = E_0 \text{ in de } Z\text{-ster der } \Gamma\text{-ruimte door dien toestand bepaald}}{\text{totale grootte van het oppervlak.}}$$

Volgen we de tweede methode, dan wordt de noemer de inhoud van een dunne schil en de teller het deel van die schil in de bedoelde Z-ster gelegen. Bij een volkomen gas zijn oppervlak en schil bolvormig.

De vraag doet zich nu op [1]: is deze breuk ook gelijk aan de verhouding van den inhoud van die Z-ster tot het „schaalvormig" gebied $E(Z) = E_0$, het geheel der sterren, waarvoor de energie $= E_0$, als de energie voor een elementje $g =$ die van het middelpunt wordt genomen? Het is gemakkelijk in te zien, dat dit niet het geval is. De boven gedefinieerde breuk heeft een veranderlijke waarde, beginnende met 0, als het oppervlak of de schil de uiterste punten der cellen raakt, waaruit de ster bestaat, toenemende als de energie die van het middelpunt nadert en later weer tot 0 afnemende. De laatstbedoelde breuk heeft een bepaalde waarde, als de energie die van de ster is en is anders nul. Dat de grootheden ook niet van dezelfde orde zijn, blijkt hieruit, dat in het eerste geval een bepaalde toestandsverdeeling tot allerlei schillen behoort, in het tweede geheel tot één schaal, terwijl omgekeerd een bepaalde schaal veel minder onderling verschillende verdeelingen bevat dan een bepaalde schil.

De waarde van het quotient $\frac{\text{ster}}{\text{schaal}}$ is verder te veel van betrekkelijk toevallige omstandigheden afhankelijk om als maat voor de waarschijnlijkheid te kunnen dienen.

De door ons gedefinieerde waarschijnlijkheid is echter niet gemakkelijk te berekenen, wanneer men, zooals tot nog toe ondersteld is, de elementjes g^N der Γ-ruimte ontstaan denkt uit kubusvormige

[1] Zie hieromtrent EHRENFEST. l. c. § 12 en § 13.

gebieden g' en g'' in de configuratie-uitgebreidheid en de uitgebreidheid van hoeveelheid beweging van het enkele molecuul. Gemakkelijker wordt het, als men de Γ-ruimte verdeeld denkt door $E(pq)$-vlakken en loodrecht daarop staande vlakken.

Denkt men de Γ-ruimte gesplitst in een Γ'-ruimte der plaatsverdeeling en een Γ''-ruimte der verdeeling in hoeveelheid beweging, dan krijgt men als element: $g'^N \times$ element in Γ''-ruimte. De kans op zekeren toestand wordt dus nu:

$$\frac{\dfrac{N!}{n_1!\, n_2! \ldots} \times g'^N \times \text{element in } \Gamma''\text{-ruimte}}{\text{totale extensie}}$$

waarin element en extensie beide begrensd gedacht worden door de vlakken $E(pq) = E_0$ en $E(pq) = E_0 + dE$.

Deze breuk is gelijk aan: $\dfrac{N!}{n_1!\, n_2! \ldots} \times \dfrac{g'^N}{v^N} \times$ verhouding der lichamelijke hoeken in Γ''-ruimte $= \dfrac{N!}{n_1!\, n_2! \ldots} \times \left(\dfrac{g'}{v}\right)^N \times \left(\dfrac{d\omega}{4\pi}\right)^N$ als $d\omega =$ lichamelijk hoekelement voor ieder molecuul afzonderlijk.

Evenwel *deze waarschijnlijkheid is in den evenwichtstoestand voor de entropie onbruikbaar*. Wanneer wij namelijk de waarschijnlijkheid maximaal maken, blijkt bij berekening de verkregen waarde W niet meer af te hangen van E en v, zoodat $k \log W$ niet de entropie kan voorstellen, die wij uit de thermodynamica kennen als een functie van E en v.

Niemand heeft dan ook nog de werkelijke waarschijnlijkheidsbreuk voor de entropie willen gebruiken; steeds heeft men òf den teller òf den noemer genomen [1]) of een grootheid, die daarvan weinig ver-

---

[1]) Ter verklaring van dit op het eerste gezicht vreemde verschijnsel, dat men zoowel teller als noemer als maat voor de waarschijnlijkheid kan nemen, was Prof. LORENTZ zoo vriendelijk mij het volgende op te merken.

Laat Q een betrekkelijk groot gebied in de phase extensie zijn (eventueel reeds met een gewichtsfunctie gereduceerd), Q' het deel van Q, dat men overhoudt als men een zekere beperking (a) invoert (b.v. dat de energie tusschen twee nauw getrokken grenzen ligt) en Q'' het deel van Q', waar bovendien b.v. nog de molecuulaantallen in de verschillende elementen $n_1, n_2 \ldots$ zijn. Dit laatste, met beperking (a) moge een toestand S bepalen.

Men kan nu de waarschijnlijkheid van alle toestanden samen, aan (a) voldoende, voorstellen door $W = \dfrac{Q'}{Q}$ (1) of ook als men den noemer ignoreert door $W = Q'$ (2).

Maar wanneer men, binnen de grenzen der beperking (a) blijvend, op den

schilde. Aangaande dit laatste moet opgemerkt worden, dat men in $k \log W$ termen zonder den factor N kan weglaten tegen termen met den factor N, zoodat voor de berekening van W grootheden op hetzelfde neerkomen, waarvan de verhouding van lagere orde is dan N.

De noemer, die de geheele extensie voorstelt, is bruikbaar in den evenwichtstoestand, de teller zoowel in den evenwichtstoestand als daarbuiten. In den evenwichtstoestand stellen beide dezelfde functie van E en v voor, zoodat het quotient daarvan onafhankelijk is. Opgemerkt moet nog worden, dat, als men toch niet de waarschijnlijkheidsbreuk zelf neemt, maar b.v. den teller, het er ook niet meer toe doet, hoe de ruimte verdeeld wordt in elementjes, daar toch de extensie zelf, door den toestand bepaald, maatgevend is. Men kan dus nu ook evengoed de gebruikelijke $\frac{N!}{n_1! \, n_2! \ldots} g^N$ nemen.

§ 3. Tegen deze uitdrukking bestaat echter het bezwaar, dat de dimensies niet in orde zijn. In de uitdrukking $k \log W$ moet W een getal zonder dimensies zijn. Als W dimensies heeft, zal de entropie logarithmische dimensies hebben, d.w.z. met een bepaald getal toe- of afnemen als de grondeenheden een bepaald aantal malen grooter of kleiner gemaakt worden [1]). De differentiaal van de entropie zal andere dimensies hebben dan de entropie zelf, enz.; m.a.w. de entropie zal niet een physische grootheid in den gewonen zin zijn [2]). Hetzelfde bezwaar geldt tegen den noemer. Om hieraan te ontkomen moet men niet teller of noemer zelf nemen, maar door een uitdrukking van gelijke dimensies deelen, b.v. door g^N.

Planck neemt den teller, gedeeld door g^N; ten minste daarop komt het neer als hij de „thermodynamische waarschijnlijkheid" definieert als het aantal mogelijke wijzen, waarop zekere toestands-

---

toestand S let, kan men voor de waarschijnlijkheid daarvan schrijven $W = \frac{Q''}{Q'}$ (3).

Voor den meest waarschijnlijken toestand wordt dit: $W_m = \frac{Q_m''}{Q'}$. Nu is, wegens de „scherpheid" der maxima, Q_m''' zoo weinig van Q' verschillend, dat men (in verband ook niet het feit dat men bij de berekening $\log Q$ noodig heeft) Q' door Q_m'' mag vervangen. Nu wordt dus (2): $W = Q_m''$ (4).

Men ziet: in (2) wordt W bepaald door den noemer van (3) en in (4) door den teller.

[1]) Tenzij men k ook logarithmische dimensies geeft, die de eerste te niet doen. Maar dit zou zeer onpractisch zijn.

[2]) Opgemerkt moet worden, dat Gibbs niet geschroomd heeft dit abnormale karakter van de entropie uitdrukkelijk te constateeren. Zie hieromtrent § 4.

verdeeling tot stand kan komen. Wij krijgen zoo: $W = \frac{N!}{n_1!\, n_2! \ldots}$ en nu wordt weer $S = k \log W$ genomen.

Dit weglaten van g^N is een cardinaal punt; daar toch is het gevolg van, dat de entropiefunctie van PLANCK het elementje g bevat; de oorspronkelijke waarde was van g onafhankelijk.

Wij vinden zoo de waarde:

$$S = k\{N \log N - \Sigma f \log f \, d\sigma - N \log d\sigma\} \text{ als } g = m^3 \, d\sigma$$

BOLTZMANN had in deze uitdrukking voor S de eerste en derde term als constanten weggelaten, waardoor hij kwam tot:

$$S = -k \Sigma f \log f \, d\sigma$$

$\Sigma f \log f \, d\sigma$ is de H functie van BOLTZMANN.

In den evenwichtstoestand volgt uit de formule van PLANCK:

$$S = k\, N\{\tfrac{3}{2} \log (2\pi m E) + \log v - \tfrac{3}{2} \log (\tfrac{3}{2} N) + \tfrac{3}{2} - \log g\}$$

en uit die van BOLTZMANN:

$$S = k\, N\{\tfrac{3}{2} \log (2\pi m E) + \log v - \tfrac{3}{2} \log (\tfrac{3}{2} N) + \tfrac{3}{2} - \log N\}.$$

In de formule van BOLTZMANN komen de dimensies niet meer uit; wel komt echter uit de eigenschap (3) uit § 1, dat de entropie van het geheel gelijk is aan de som van de entropieën der deelen, welke bij PLANCK niet uitkomt, als men geen bepaalde aanname omtrent g doet. PLANCK neemt dus, om dit in orde te brengen, aan dat g evenredig met N is, m.i. ongemotiveerd; de redeneering toch, waardoor hij aannemelijk tracht te maken, dat dit „elementair gebied der waarschijnlijkheid" evenredig zou zijn met N gaat niet door voor een volkomen gas.[1])

Beter was, naar mij voorkomt, geweest de „thermodynamische waarschijnlijkheid", die toch volstrekt niet meer de oorspronkelijk bedoelde waarschijnlijkheid voorstelt, ook nog door $N!$ te deelen, zooals TETRODE bij den noemer deed, waardoor ook aan de eigenschap (3) voldaan is.

In plaats van den teller gebruikt LORENTZ in zijn bovengenoemd artikel den noemer. Deze kan voorgesteld worden door:

$$\Omega \, d\, E = \frac{(2\pi E m)^{\frac{3}{2}N-1} \cdot 2\pi m v^N}{\Gamma(\frac{3}{2} N)} \, dE.$$

Ω stelt nu de door GIBBS ingevoerde functie $\frac{dV}{dE}$ voor, waarvan

[1]) Zie: „Die gegenwärtige Bedeutung der Quantenhypothese für die kinetische Gastheorie" in „Vorträge über die kinetische Theorie der Materie und der Electrizität, von MAX PLANCK u a." Leipzig u Berlin 1914.

de *log.* een der drie door GIBBS aangegeven functies (nl. φ) voor de entropie vormt. Deelt men nu nog door g^N en laat men de termen weg, die N niet als factor bevatten, dan krijgt men voor $S = k \log W$ weer de formule van PLANCK.

Nog van een andere, door GIBBS ingevoerde functie, maakt TETRODE gebruik.[1]) Deze functie (V) stelt niet de extensie van het microcanonisch ensemble voor, maar de totale extensie beneden de bedoelde E. Men vindt nu:

$$V = \frac{(2\pi E m)^{\frac{3}{2}N} \cdot v^N}{\Gamma(\frac{3}{2}N + 1)},$$

terwijl TETRODE nu stelt:

$$S = k \log \frac{V}{g^N . N!},$$

waaruit volgt:

$$S = k \log \{\tfrac{3}{2} \log (2\pi E m) + \log v - \tfrac{3}{2} \log (\tfrac{3}{2} N) - \log N + \tfrac{5}{2} - \log g\}$$

welke formule van die van PLANCK verschilt door den term $-\log N$, terwijl $\frac{5}{2}$ in de plaats van $\frac{3}{2}$ is gekomen. Deze term $-\log N$ maakt, dat nu aan eigenschap (3) voldaan is, zonder dat er een bijzondere aanname omtrent het elementairvolume g behoeft gemaakt te worden.

Thans moet nog gesproken worden over de motiveering van de deeling door g^N en $N!$ Wat het eerste betreft, zoo is natuurlijk het niet uitkomen der dimensies geen reden juist door g^N te deelen, waardoor men bewerkt, dat de uitkomst van g afhangt die er anders onafhankelijk van zou zijn.

Eenmaal aangenomen zijnde, dat $S = k \log$ extensie (hetzij dan van den evenwichtstoestand alleen, van alle toestanden bij bepaalde E of van alle toestanden tusschen 0 en E) kan men de deeling door g^N motiveeren hierdoor, dat er niet een zuiver microcanonisch ensemble beschouwd moet worden, maar een grof microcanonisch, waarbij elementen van zekere uitgestrektheid g^N gevallen van gelijke kans voorstellen. Niet de absolute grootte der phaseextensie zou er dus op aan komen, maar het aantal er in begrepen eindige gevallen van gelijke kans.

Neemt men aan dat een gas, niet in evenwicht, kan worden voorgesteld door een willekeurig ensemble tusschen nauwe energiegrenzen, dat zich naar een microcanonisch beweegt, hetwelk het gas in den evenwichtstoestand voorstelt, dan hebben de elementen g^N de praktische beteekenis, dat zij de grootte voorstellen van de deelen der

[1]) H. TETRODE, „Die chemische Konstante der Gase und das elementare Wirkungsquantum". Ann. der Phys. 38 (1912).

extensie, ten opzichte waarvan de verdeeling homogeen geworden is, terwijl dit daarbinnen niet het geval is. De elementen g^N zouden dan dus geen vaststaande grootte hebben, maar deze zou afhangen van den tijd, gedurende welke het beschouwde gas aan zichzelf is overgelaten; zij kunnen nl. kleiner genomen worden, naarmate er langer „geroerd" is.

De deeling door $N!$ is noodig om er voor te zorgen, dat de entropie van het geheel gelijk is aan de som van de entropieën der deelen (voor zoover deze deelen groot zijn ten opzichte van het ruimte-element g'), of de extensie van het geheel gelijk aan het product van de extensies der deelen. Ter motiveering hiervan kan het volgende aangevoerd worden. Heeft men k afzonderlijke hoeveelheden gas, ieder van n moleculen in een volume v, dan is hiervan de totale extensie in de ruimte der plaatsverdeeling $(v^n)^k = v^{kn}$. Zijn echter de volumes v niet van elkaar afgescheiden, maar deelen van een grooter volume kv, dan mag men voor de extensie dier deelen niet v^n nemen, omdat er niet n bepaalde moleculen in elk volume v behoeven te zijn, maar alle moleculen van het vat er kunnen komen. Het is evenwel moeilijk te zeggen, hoeveel iedere extensie door het niet afgescheiden zijn der deelen verandert, omdat de extensies niet onafhankelijk van elkaar zijn. De extensie toch van alle toestanden, waarbij er n molekulen in het eerste volumetje v_1 zich bevinden, is grootendeels dezelfde, als die, waarbij er n moleculen in v_2 zijn enz. Wel kan men zeggen welke verandering in de totale extensie moet aangebracht worden tengevolge van het afwezig zijn der tusschenwanden.

Men moet n.l. in rekening brengen, dat de moleculen uit de verschillende (k) volumes v met elkaar verwisseld kunnen worden, zoodat in plaats van de oorspronkelijke extensie $(v^n)^k = v^{kn}$ moet genomen worden: $v^{kn} \times \frac{(kn)!}{(n!)^k}$ of bij benadering: $v^{kn} \frac{(kn)^{kn}}{n^{kn}} = (kv)^{kn}$ wat ook de extensie is, die men door directe berekening van het geheel zou gevonden hebben. De gelijkheid $(v^n)^k \times \frac{(kn)!}{(n!)^k} = (kv)^{kn}$ of $(v^n)^k \times \frac{N!}{(n!)^k} = (kv)^N$ kan nu als grondslag genomen worden om een bruikbare functie te verkrijgen, die in plaats van de tot hiertoe beschouwde extensie kan treden. Men kan hiervoor n.l. schrijven: $\frac{(v^n)^k}{(n!)^k} = \frac{(kv)^N}{N!}$ of $\left(\frac{v^n}{n!}\right)^k = \frac{v^N}{N!}$. Wij nemen nu dus de functie $\frac{v^n}{n!}$ in plaats van v^n en hebben de eigenschap (3) behouden.

Hetzelfde resultaat verkrijgt men, als men de verwisselingen tusschen de moleculen der verschillende deelen v niet in rekening brengt, maar dan ook de individualiteit der moleculen van ieder deel op zichzelf verwaarloost, zoodat het aantal generieke phasen in plaats van het aantal specifieke voor de entropie maatgevend is geworden. [1])

De opmerking zou gemaakt kunnen worden, dat een beschouwing als bovenstaande meer van mathematischen dan van physischen aard is. Er moet echter niet vergeten worden, dat er ook geen physische reden wordt gegeven, waarom de entropie $S = k\ log\ W$ of $k\ log$ extensie zou moeten zijn.

Deze functies zijn voor de entropie genomen, omdat zij analogie vertoonden met de thermodynamische entropie. Het ligt dus voor de hand, als men ziet dat de analogie nog niet volkomen is, in deze functies veranderingen aan te brengen, die de analogie meer volkomen maken. Zulk een verandering kan men ook de deeling door $N!$ noemen, waardoor men een mathematisch bepaalde grootheid verkrijgt, die aan de drie of vier in § 1 genoemde voorwaarden voldoet.

§ 4. Wij willen ons thans nog even bezighouden met de bij Gibbs het meest op den voorgrond tredende grootheid voor de entropie n.l. $-\bar{\eta} = -\int \eta d\tau$, waarin $\eta = log\ P$ en $P = \frac{D}{N}$, als $D =$ dichtheid der systeempunten in het elementje $d\tau$ der Γ-ruimte en $N =$ totale aantal systeempunten. Bij een canonisch ensemble is $P = e^{\frac{\psi - E}{\vartheta}}$, waarbij de aandacht er op gevestigd moet worden, dat P de dimensies heeft van $\frac{1}{\text{phase extensie}}$.

Maar dan heeft η logarithmische dimensies, dus ook $-\bar{\eta}$; dit is dus, zooals boven is opgemerkt, geen grootheid in eigenlijken zin. [2])

Daar E en ϑ van onderling gelijke dimensies zijn, moet dus ook ψ logarithmische dimensies hebben; ψ en E hebben dus verschillende dimensies, zijn dus ongelijksoortige grootheden. Toch spreekt Gibbs van ψ als van de *energie*, waarvoor de waarschijnlijkheidscoefficient $(P) = 1$.

De moeilijkheden kunnen uit den weg geruimd worden door

---

[1]) Zie ook: H. Tetrode, „Theoretische bepaling der entropieconstante van gassen en vloeistoffen. Verslagen Kon. Ac. v. Wetensch. Amsterdam. Deel XXIII (1915) p. 1110.

[2]) Vergelijk Gibbs, Statistical Mechanics, p. 19.

$e^{\frac{\psi-E}{\vartheta}}$ als een getal met dimensies 0 te beschouwen en dan met een constante C te vermenigvuldigen om de dimensies in orde te brengen.

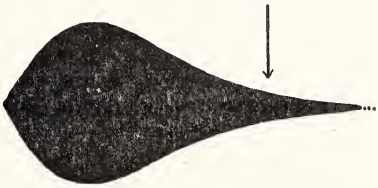
Ook in andere deelen der Physica, waar exponentieele functies gebruikt worden, handelt men zoo. De relatieve dichtheid zou dus nu worden $Ce^{\frac{\psi-E}{\vartheta}}$ of liever, omdat men zoo te veel constanten zou krijgen: $Ce^{-\frac{E}{\vartheta}}$, zoodat $\int Ce^{-\frac{E}{\vartheta}} = 1$. Voor de entropie zou men nu moeten nemen, niet de gemiddelde $-log\ P$ of $-log\ C + \frac{E}{\vartheta}$, maar de gemiddelde $-log\ (P \times$ zekere constante extensie). Neemt men nu voor deze constante extensie g^N, zoodat de vorm tusschen haakjes het relatieve aantal systeempunten over een extensie-element g^N voorstelt, dan krijgt men, na vermenigvuldiging met de gebruikelijke constante k, de boven besproken formule van Planck.

Als men bovendien nog den vorm, waarvan de logarithme wordt genomen, met $N!$ vermenigvuldigt, komt men tot de formule van Tetrode.

Anatomie. — De Heer Bolk biedt eene mededeeling aan van den Heer H. A. Vermeulen: „*Over het vagus en het hypoglossus areal van Phocaena communis*".

(Mede aangeboden door den Heer Winkler).

Nucleus motorius dorsalis vagi. Deze breidt zich voor ongeveer $^3/_7$ gedeelte spinaal van den calamus uit. (Serie van 493 coupes van 15 μ, waarvan 138 spinaal en 255 frontaal van den calamus, fig. 1 en 7). Zij verschijnt met enkele kleine cellen (12—15 μ) dorsaal van het laterale gedeelte van het canalis centralis. Dit laatste vertoont ter plaatse, op doorsnede, den vorm van een horizontaal gestelde spleet welke in het midden tamelijk wijd en aan de kanten



Phocoena communis fig. 1.
Dorsale motorische vaguskern.

toegespitst is. Het is geheel geobliteereerd, in geen enkele coupe is een normale epitheliumcel te zien. De verschijning van de dorsale motorische vaguskern is in haar meest spinale gedeelte niet constant, na haar eerste optreden volgen frontaalwaarts meerdere coupes waarin geen enkele cel te zien is. Spinaal van den aanvang ziet men ongeveer op dezelfde hoogte ook cellen en men kan zich gemakkelijk vergissen en aannemen ook hier cellen, behoorende tot de kern in kwestie, voor zich te hebben. Bij nauwkeurige observatie echter blijkt dat zij iets meer lateraal gelegen en tevens dat zij van iets grooter type zijn dan de eerst optredende vaguscellen. In hetzelfde niveau ziet men ook duidelijk accessoriuswortels uittreden en blijkt af en toe de XI kern, met hare iets grootere elementen, op de plaats waar zij het duidelijkst te demonstreeren is, n.l. op de grens van voor- en achterhoorn, aanwezig te zijn. Hoewel slechts in enkele coupes kan toch hier geconstateerd worden hoe dé XI kern zich mediaalwaarts, dus in de richting van het centraalkanaal, kan voortzetten. Afgaande op mijne ervaringen in Caméliden en in den giraffe ben ik er van overtuigd dat de zooeven genoemde, spinaal van de dorsale motorische vaguskern, doch iets meer lateraal en iets grootere cellen, accessoriuscellen zijn en aldaar nog een gedeelte van den schakel van het oorspronkelijke verband tusschen X en XI kern aanwezig is. Ik kom hierop straks nader terug. De dorsale motorische vaguskern blijft vele tientallen van coupes na hare verschijning zeer gering ontwikkeld; soms ziet men enkele cellen in horizontale richting achtereen, dan weer zijn zij tot een klein groepje vereenigd. Van zulke groepjes, uit 6—8 cellen opgebouwd, kan men meermalen constateeren, dat cellen van het duidelijke vagustype uit het verband getreden zijn en in ventrolaterale richting zijn verplaatst. Bij de langzame ontwikkeling der kern blijft zij aanvankelijk boven het spleetvormige centraalkanaal, enkele malen treden hier duidelijk commissuurcellen op, zoodat ook in dit dier, zij het in mindere ontwikkeling dan in Caméliden en zelfs minder dan in Camelopardalus giraffa, de beide kernen van rechts en links, over een zeer klein gebied, door een commissurale kern verbonden zijn. Enkele malen groeit zij ook lateraal uit en steekt zij, over het spitse einde van het centraalkanaal heen (fig. 2). Onmiddellijk spinaal van den calamus is de kern duidelijk in omvang afgenomen; zij wordt ijl van bouw en hare mediale pool richt zich op. Hierna zien wij een eigenaardigen doorbraak van het canalis centralis. Dit heeft zich te voren verwijd tot een spleet van 2.2 m.m. lang en in het midden 0.5 m.m. breed. Weldra verdiept de spleet zich putvormig in achterwaartsche richting. Wanneer deze verdieping aan den

achterwand der oblongata doorbreckt is zij 1.5 m.m. diep en 0.830 m.m. breed. De spitse einden van het centraalkanaal blijven nog tientallen

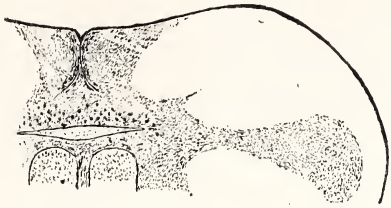


Fig 2. Phocaena communis.
Nucleus motorius commissuralis vagi.

van coupes als spits toeloopende uitpuilingen van den bodem van den IV ventrikel bestaan. Deze verkrijgt door genoemde verhoudingen in het caudale gedeelte een voor zoogdieren ongewonen vorm, daar de onregelmatige wanden van het diepste gedeelte loodrecht staan en de bodem rechts en links zich spleetvormig uitbreidt (fig. 3). Behoorlijk ontwikkeld epithelium is ook hier niet aanwezig, de plaats van doorbraak is dan ook geheel met celresten gevuld. De dorsale motorische vaguskern is nu weer zwaarder geworden en

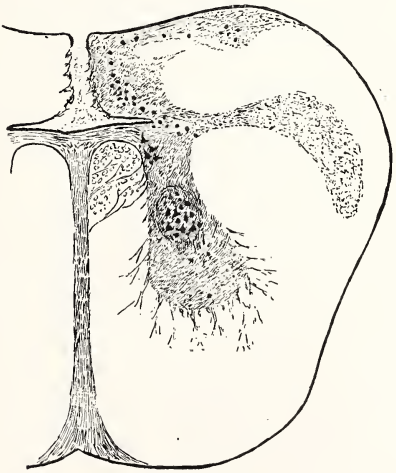


Fig 3. Phocaena communis.

heeft zich geheel opgericht; zij is in het midden het sterkst, tegen het zooeven genoemde steile gedeelte van den ventrikelwand opgekropen en heeft zich aanstonds met verspreid liggende cellen, in een boog, lateraalwaarts onder het ependym uitgebreid. In enkele coupes is een duidelijke voortzetting waar te nemen in ventrolaterale richting, over de beteekenis hiervan wil ik weldra wagen een uitspraak te doen (fig. 3). In dit gebied bevat de kern ook twee typen cellen, in grootte verschillend; zij is veelvuldig ijl gebouwd en zeer afwisselend in omvang, maximaal kunnen 40 cellen geteld worden. Deze verhoudingen blijven vele tientallen van coupes frontaler bestaan. Onderwijl zijn de spleetvormige uitloopers van den bodem van den IV ventrikel kleiner geworden, weldra zijn zij verdwenen, waarna de steile wanden ter plaatse nog eenigen tijd blijven bestaan. De kern is nu, speciaal in het mediale gedeelte, veel zwaarder geworden, zij vertoont aldaar een medio-ventraal gerichte kolfvormige aanzwelling, deze buigt zich dorsolateraalwaarts om, daarbij veel smaller wordend, waarna het geheel, onder het ependym in de richting van den zijwand der oblongata puntig eindigt. In sterkste ontwikkeling wordt deze zijwand bijna bereikt (fig. 4, 5 en 6).

Het mediale, aangezwollen gedeelte vertoont vaak lacunen zoodat het aantal cellen, zelfs in opvolgende coupes, zeer uiteenloopt. Dit is in nog sterker mate het geval met den lateraal gerichten uitlooper welke over het algemeen ook veel losser van bouw is, soms zien

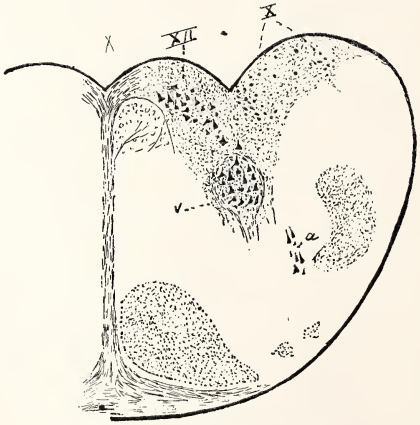


Fig. 4. Phocaena communis.
a. Ambiguus. *v.* Voorhoorn.

wij een min of meer horizontaal verloopende reeks cellen, in dubbele rij gerangschikt, dan weer is de reeks verbroken en kunnen een of twee lateraal gelegen groepjes cellen gezien worden. Maximaal bevat de kern hier ruim 100 cellen. In dit gebied is de bodem van den IV ventrikel tamelijk vlak, in frontale richting wordt dit nog duidelijker. Gelijktijdig strekt de kern zich en komen mediale aanzwelling en laterale uitlooper in één lijn te liggen. Meer frontaal neemt het geheel af in omvang en treedt sterk lateraal doch meer centraal een groepje op, bevattende 12—16 cellen, soms in twee rijen gerangschikt, die bijna den zijwand der oblongata raken. Het celtype en het nu en dan optreden van verbindingscellen met de hoofdkern bewijzen de identiteit van dit groepje. Van deze langgestrekte vaguskern verdwijnt het eerst de staart en daarna het dorsale gedeelte van het verdikte mediale stuk. Van de rest blijft een meer centraal gelegen groepje verspreide cellen het langst bestaan.

Nucleus ambiguus. Tot nabij den calamus is door mij van den

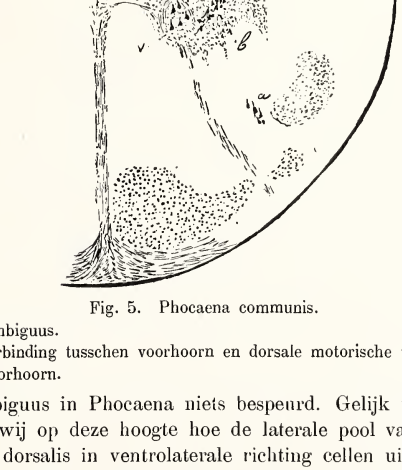


Fig. 5. Phocaena communis.

a. Ambiguus.
b. Verbinding tusschen voorhoorn en dorsale motorische vaguskern.
v. Voorhoorn.

nucleus ambiguus in Phocaena niets bespeurd. Gelijk reeds is opgemerkt zien wij op deze hoogte hoe de laterale pool van den nucleus motorius X dorsalis in ventrolaterale richting cellen uitzendt (fig. 3). Deze cellen dringen, lateraal van nucleus XII, de diepte in. Het verschijnsel is slechts in enkele coupes spinaal en frontaal van den

calamus te zien, daarna treedt de ambiguus, zéér gering ontwikkeld op. Het komt mij voor dat wij hierin een bewijs hebben te zien van den oorsprong van den nucleus ambiguus uit den nucleus motorius dorsalis vagi, een opvatting door Kappers, op phylogenetische en ontogenetische gronden verdedigd en door schemata verduidelijkt in zijn studie „Weitere Mitteilungen über Neurobiotaxis. VII. Die phylogenetische Entwicklung der motorischen Wurzelkerne in Oblongata und Mittelhirn, Folia neurobiologica. Bnd. VI 1912." Vele tientallen van coupes blijft de ambiguus slecht ontwikkeld, slechts enkele

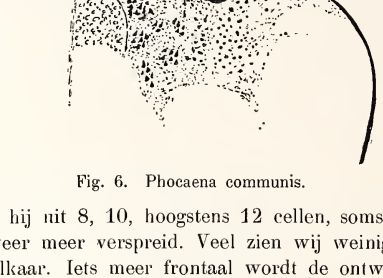


Fig. 6. Phocaena communis.

malen bestaat hij uit 8, 10, hoogstens 12 cellen, soms in een groepje bijeen, dan weer meer verspreid. Veel zien wij weinige cellen loodrecht onder elkaar. Iets meer frontaal wordt de ontwikkeling beter en kunnen enkele malen tot 24 cellen toe geteld worden in twee of drie groepjes loodrecht boven elkander. Nu volgen tientallen coupes waarin wij tamelijk constant enkele cellen tot 10 à 12 te zien krijgen, waarna, ter hoogte van de plaats waar de tongkern geheel los is van het halsgrauw wederom een krachtiger ontwikkeling optreedt. Wij zien dan twee groepjes boven elkander geplaatst, het dorsale uit hoogstens 8, het ventrale uit hoogstens 15 cellen opgebouwd; soms steekt het dorsale groepje iets lateraal uit. Deze volgorde herhaalt zich. In een gansche serie coupes valt zoo goed als niets van de kern te bespeuren, waarna een geleidelijke ontwikkeling volgt en zij zich thans in meerdere groepjes voordoet. Veel zien wij dan een dorsaal, een ventrolateraal en een ventromediaal groepje; in andere gevallen is slechts een of zijn twee van deze groepjes te zien. Reeds aan de frontale pool van nucleus XII begint de frontale aanzwelling. Weldra bestaat deze uit een complex van 75 tamelijk verspreid liggende cellen, welk aantal nog toeneemt, waarna ook hier de kern zich vaak in twee groepen, een laterale en een mediale, splitst. De laterale groep bevat het grootst aantal cellen en ook het celtype is grooter dan van de mediale. Deze

mediale groep is afwisselend groot, vermindert, verdwijnt soms om weldra weer op te treden en aan te zwellen. Duidelijk zien wij, uit de laterale groep, cellen in een ventraler niveau treden. De mediale groep verdwijnt voor goed, de laterale vermindert sterk om daarna weer geleidelijk grooter te worden. Bij nader onderzoek echter blijkt dan het facialisgebied bereikt te zijn.

In Phocaena gaat de ambiguus rechtstreeks over in den nucleus facialis. De frontale pool van den ambiguus in dit dier kan geacht worden zich in deze serie omstreeks 90 coupes uit te breiden frontaal van den nucleus motorius dorsalis vagi (fig. 7).

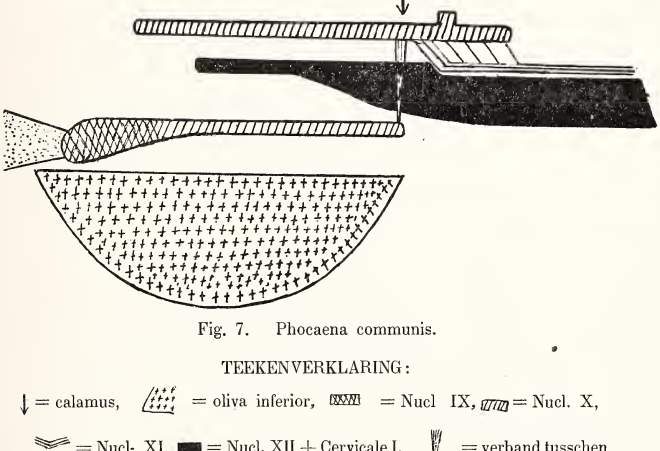


Fig. 7. Phocaena communis.

TEEKENVERKLARING:

↓ = calamus, = oliva inferior, = Nucl IX, = Nucl. X,

= Nucl- XI, = Nucl. XII + Cervicale I, = verband tusschen X dorsalis en X ventralis, = Nucl. VII.

Nucleus hypoglossi. In Phocaena is de directe overgang van het motorische halsmerg in de tongkern zeer fraai waar te nemen (fig. 4 en 7). In de nabijheid van den calamus zien wij dat de groote cellen van den inmiddels veel korter geworden voorhoorn zich tot een ovaal complex vereenigd hebben. Dit complex is omgeven door een vezelsysteem en vult bij sterke ontwikkeling den vöorhoorn ter plaatse nagenoeg geheel op. In mindere ontwikkeling is het meer lateraal gelegen. Bij den calamus zijn enkele cellen uit het complex getreden en liggen nu onder de laterale punt van het juist doorge-

broken centraalkanaal (fig. 3). Iets frontaal van den calamus zien wij van dergelijke XII cellen geen spoor meer, maar weldra komen zij weer te voorschijn en kunnen wij in enkele coupes zeer overtuigend den directen samenhang zien van de tongkern met het cervicale voorhoorngrauw (fig. 4). Er zijn dan 12—18 groote XII cellen lateraal onder den bodem van den IV ventrikel te zien, daaronder de voorhoornrest, nog krachtig ontwikkeld en scherp omlijnd en daartusschen de verbindingscellen. Het scheiden van tongkern en halsgrauw valt blijkbaar zwaar want ruim 100 coupes frontaal van den calamus is nog steeds een groepje voorhoorncellen waar te nemen ventraal van XII.

De cellen waaruit dit groepje is opgebouwd zijn grooter dan de XII cellen, ook vertoont het groepje nog duidelijk de resten van het omringende vezelsysteem (fig. 5). Zelfs wanneer het uiteengevallen is worden nog in talrijke coupes duidelijke voorhoorncellen in de onmiddellijke nabijheid van de ventrale pool van nucleus XII aangetroffen. Zeer merkwaardig is het verschijnsel dat zich op deze hoogte voordoet. Lateraal van de voorhoornrest treedt een celgroep op die zich in de richting van den nucleus motorius dorsalis vagi ontwikkelt. Zij is afwisselend sterk en vertoont het celtype van de tongkern; nu eens zien wij enkele cellen, dan een langgerekte groep van 25—28 cellen. In enkele coupes is een formeele brug gelegd tusschen voorhoornrest en vaguskern (fig. 5).

Wat nu de ontwikkeling van de tongkern zelf betreft zien wij eerst het mediale gedeelte optreden, in den hoek tusschen den ventrikelbodem en den fasciculus longitudinalis posterior. Terwijl de voorhoornrest nog aanwezig is, is deze groep reeds krachtig gebouwd; zij is tamelijk gedrongen en bevat cellen die slechts weinig kleiner zijn dan de voorhoorncellen. Deze mediale groep groeit in laterale richting onder het ependym uit en gelijktijdig verschijnen enkele cellen van kleiner type behoorende tot de ventrale groep; zij zijn juist door het opmerkelijke verschil in grootte goed te onderkennen van de nog steeds aanwezige enkele voorhoorncellen in hunne directe omgeving. Spoedig wordt de ventrale pool versterkt en maakt dan één geheel uit met de celgroep die in dorsolaterale richting zich tevoren zoodanig ontwikkeld heeft dat zij direct verband bracht, ter plaatse, van het halsgrauw met X. dorsalis. In dezelfde praeparaten zien wij dat cellen van kleiner type opgetreden zijn tusschen het laterale gedeelte van de tongkern en de aangrenzende vaguskern (nucleus intermedius). De geheele tongkern is dan driehoekig geworden, met de basis naar het ependym gericht; de ventrale pool bevat dan de kleinste cellen, afgezien van enkele mediaal ervan gelegene, die nog duidelijk het voorhoorntype bewaard hebben.

Herhaaldelijk zien wij thans een duidelijke scheiding in drie groepen, een medio-dorsale, een latero-dorsale en een ventrale groep, het geheel kan 80 cellen sterk worden. De cellen tusschen tong en vaguskern zijn dikwijls zóó talrijk dat zij beide kernen geheel verbinden. Meer frontaal vermindert het geheel doordat alle groepen losser van bouw worden; de inmiddels verdwenen brug tusschen de *ventrale* pool van XII en de vaguskern treedt, hoewel in minder sterke mate, weer voor den dag en weldra groepeert de tongkern zich in meerdere kleine groepen, er kunnen 4, 5 ja zelfs enkele malen 6 afzonderlijke celgroepen optreden. In hetzelfde gebied is het verband van XII en X dorsalis weer volkomen (fig. 6). Nu verdwijnt het ventrale gedeelte en zien wij de rest van de kern zich weer splitsen in een mediaal en een lateraal gedeelte, dan is het laterale grootcellig en het sterkst ontwikkeld, vervolgens verdwijnt het mediale gedeelte en ten slotte het laterale. Wanneer het mediale verdwenen is duiken in enkele coupes weer enkele cellen van de ventrale pool op.

Nucleus accessorii. Als groote bizonderheid moet worden vermeld dat in Phocaena de accessoriuskern frontaal vervolgd kan worden *tot enkele coupes spinaal van den calamus.* Zij is daar, zij het ook in geringe ontwikkeling, meestal slechts 2 à 3 cellen groot, op de duidelijkst te omschrijven plaats, nl. op de laterale grens van voor- en achterhoorn te zien. Haar uittredende wortels volgen den sterk gebogen achterrand van den achterhoorn. In enkele coupes, waarin nucleus XI aanwezig is, valt het directe verband met den nucleus motorius X dorsalis waar te nemen. Dit geschiedt slechts met enkele cellen en is ook herhaaldelijk in meer spinaal gelegen gebieden te constateeren (fig. 8). Aldaar zien wij ook tevens de XI kern meermalen op de zooeven aangeduide plaats en tevens hoe zij zich uitbreidt in ventrolaterale richting, langs den dorsolateralen rand van den voorhoorn. Op andere plaatsen daarentegen breidt zij zich uit langs den onderrand der achterhoorn, zij bevat dan 8—10 cellen van tamelijk klein type. Menigmaal zien wij ventrolateraal van den achterhoorn een apart celgroepje van de XI kern, 8—10 cellen groot en ook uitstralingen hiervan in de richting van het tweede groepje op de bekende plaats. De uittredende XI wortel verloopt onder eerstgenoemd groepje door. Ook hier zijn verbindingscellen te zien van het mediale groepje met X dorsalis. (fig. 8). Als steeds verdwijnt en verschijnt de XI kern periodiek. In dit gebied zijn meerdere, scherp gecontoureerde, longitudinaal verloopende bundels in den middenhoorn en ook ventraal daarvan opgetreden. Deze worden spinaalwaarts

sterker en hebben in meerdere coupes de mediale groep XI cellen, op de grens van voor- en achterhoorn iets opwaarts gedreven, dus in de richting van de laterale groep XI cellen, nabij den latero-caudalen rand van den achterhoorn gelegen. Doordat méér spinaal-

Fig. 8. Phocaena communis.

Fig. 9. Phocaena communis.

waarts, achter de spinale poot van X dorsalis, de achterhoorn zich sterk gaat oprichten verwijdert de laterale groep van de accessoriuskern zich meer en meer van de mediale groep en daar de uittredende XI wortels den achterhoorn blijven volgen zien wij deze, in dit niveau, ook in een meer dorsaler gelegen gebied uittreden dan meer frontaal (fig. 9).

Van de XI kern van Phocaena zijn dus cellen waar te nemen:

a. op de grens van voor- en achterhoorn,

b. mediaal daarvan, in de richting van en ter verbinding met X dorsalis,

c. ventraal daarvan, langs den dorsolateralen rand van den voorhoorn,

d. sterk lateraal, nabij den latero-caudalen rand van den achterhoorn.

Dat deze laatste laterodorsaal gelegen celgroepen tot nucleus XI behooren, grond ik op de navolgende overwegingen:

1. De cellen zijn van hetzelfde type,

- 2. Zij treden periodiek op, gelijk de mediale kerngroep op de bekende plaats,

3. Zij zenden nabij den calamus duidelijke uitloopers in de richting van de mediale groepen,

4. de uittredende XI wortels volgen de verplaatsingen van deze laterodorsale groepen, welke verplaatsingen verband houden met den stand van den achterhoorn, die spinaalwaarts het meest opgericht is.

De XI kern is in Phocaena over het algemeen kleincellig en op de meeste plaatsen gering ontwikkeld.

De oliva inferior van den bruinvisch begint onmiddellijk achter den calamus en zet zich frontaal tot in het gebied van den nucleus facialis voort. Zij is bizonder sterk ontwikkeld, begint kleincellig aan de basis van de raphé en groeit onmiddellijk evenwijdig aan den voorwand der oblongata uit. Spoedig wordt zij zwaarder, wordt het celtype grooter en treden in de raphé cellen op van hetzelfde type (I van fig. 10). Iets meer frontaal treedt, geheel onafhankelijk, een tweede groep op, veel kleiner en sterk lateraal van eerstgenoemde, dicht onder het oppervlak. Het mediale gedeelte groeit zeer sterk en breidt zich puntig lateraalwaarts uit, hierbij den voorwand der oblongata volgend, ook de tusschenolijf wordt zwaarder, het laterale gedeelte blijft naar verhouding klein. Weldra treedt lateraal hiervan een derde, kleine groep op (II van fig. 10). Het groote mediale gedeelte is aanvankelijk van den voorwand gescheiden door boogvezelen die van de raphé uitgaan. Dit vezelsysteem wordt veel krachtiger en hierin zien wij, wederom onafhankelijk van andere groepen, een nieuwe groep optreden. De zooeven beschreven tusschenolijf is verdwenen, nu echter treden in het ventrale gedeelte van de raphé cellen op die weldra links en rechts sterk vermeerderen in het zware boogvezelsysteem ventraal van de mediale olijf. Deze vermeerdering gaat zoo snel dat men zeer spoedig een dorsale en een ventrale mediale olijf ziet ontstaan (III van fig. 10). De raphécellen zijn dan verdwenen. Nu verminderen de laterale gedeelten van het groote complex, de dorsomediale olijf gaat eveneens achteruit, de ventromediale daarentegen wordt hoe langer hoe zwaarder. Zij buigt zich dorsaal met sterken, lateraal gerichten boog om, ventraal volgt zij, eveneens boogvormig den voorwand der oblongata, zoodat het geheel op deze plaats een reusachtige komma gelijkt. Het dorsomediale gedeelte is dan sterk afgenomen. Onderwijl is een nieuwe groep verschenen, en wel lateraal van het dorsomediale gedeelte, mediaal van den uittredenden hypoglossuswortel (IV van fig. 10); deze wordt sterker en breidt zich

ventrolateraalwaarts uit, zoodat vele XII bundels er in de lengterichting doorgaan; het aanvankelijk zoo zware dorsomediale gedeelte is op een kleine rest na verdwenen, het ventromediale heeft zich sterk opgericht en ook aan de laterale zijde uitgebreid zoodat de kommavorm verdwenen is (V van fig. 10). Ook de oorspronkelijk lateraal gelegen gedeelten zijn kleiner geworden en geleidelijk verdwenen. In een opvolgend stadium is het dorsomediale gedeelte van

Fig. 10. Phoecaena. Oliva inferior.
en 300 coupes van 15 μ frontaal van den calamus

de olijf geheel weg, het ventromediale daarentegen buitengewoon krachtig ontwikkeld en sterk opwaarts gericht (VI van fig. 10). Het gedeelte waardoor de XII wortels zich een weg baanden wordt nu kleiner en verdwijnt ook. Spoedig daarna evenwel zien wij, terwijl het ventromediale gedeelte steeds zwaarder geworden is, een nieuwe groep optreden, eveneens mediaal van den uittredenden hypoglossus wortel (VII van fig. 10). Deze ontwikkelt zich ook sterk, eerst in ventrolaterale richting, daarna buigt zij zich, nabij den voorwand der oblongata mediaalwaarts haakvormig om. De oorspronkelijke laterale lamel van deze groep groeit nu zóó hoog opwaarts uit tot zij met den top het niveau van de mediaal er van gelegen hoofdmassa heeft bereikt. Deze is dan nog bijzonder krachtig ontwikkeld, alleen aan de basis minder breed dan te voren (VIII van fig. 10). Ook de mediale lamel van de laatst verschenen groep groeit opwaarts uit, echter in lang niet zoo sterke mate als de laterale. Daarna neemt het geheele complex in omvang af. De mediaal gelegen hoofdmassa houdt het langst en het krachtigst stand, ten slotte neemt dit zeer snel af zoodat het in weinige coupes geheel verdwenen is.

Ter orienteering heb ik in fig. 10 onder ieder schema het aantal coupes frontaal van den calamus vermeld, telkens de plaats aanduidende waarnaar het schema genomen is.

In den regel gaat een krachtige ontwikkeling van de oliva inferior gepaard met een geringe ontwikkeling van den nucleus reticularis inferior. Zooals te verwachten is blijkt dan ook deze reticulaire kern in de bruinvisch, gezien de enorme uitbreiding van hare oliva inferior, zéér gering aanwezig te zijn. Gelijktijdig met de olijf treedt ventraal van den radix descendent V een groep met voor reticulaire elementen kleine cellen op. Bij het optreden van de ventromediale olijf komen kleine raphécellen te voorschijn in het dorsale gedeelte van de raphé en zien wij tevens direct dorsaal van de dorsomediale olijf een kleincellige reticulaire kern voor den dag komen. Meer frontaal komen zeer inconstant meerdere kleinere groepen reticulaire cellen voor in de substantia reticularis. Alleen het ventrolaterale gedeelte breidt zich uit en wel opwaarts, tegen den zijwand der oblongata, al het andere blijft van geringe ontwikkeling en vaak inconstant. Met de olijf verdwijnen ook de elementen van deze reticulaire kerngroep.

De krachtige ontwikkeling in Phocaena communis van de dorsale motorische vaguskern en hare uitbreiding met een commissurale kern houdt verband met den omvang en den bouw van de maag in

dit dier. (Max Weber, Studien über Säugetiere, Ein Beitrag zur Frage nach dem Ursprung der Cetaceen; idem Anatomisches über Cetaceen, morphologisches Jahresbuch Bnd 13; S. A. Arendsen Hein, Contributions to the anatomy of Monodon Monoceros, Verhandelingen van de Koninklijke Akademie van Wetenschappen te Amsterdam, 2de Sectie, Deel XVIII, N°. 3 en 4). Hoewel Cetaceen het voedsel niet herkauwen bestaat toch ook hun maag, als bij herkauwende dieren, uit meerdere afdeelingen (bij Phocaena uit vier). Bij vele, ook bij Phocaena, draagt alléén de eerste maagafdeeling, gelijk de oesophagus, cutaan, klierloos slijmvlies, de andere afdeelingen zijn zeer rijk aan klieren. Dat bij herkauwende dieren deze kern, naar verhouding, nog sterker ontwikkeld is, moet ongetwijfeld worden toegeschreven aan het feit, dat de musculatuur van meerdere maagafdeelingen, o. a. ter wille van het herkauwproces, zwaarder is dan in Cetaceen.

Wat betreft het niet aanwezig zijn van den nucleus ambiguus spinaal van den calamus wil ik ten eerste opmerken dat over het algemeen de desbetreffende bulbaire motorische centra zich slechts zeer weinig spinaal van den calamus uitbreiden en er in de tweede plaats op wijzen dat in Phocaena de musculus crico-arytaenoideus lateralis, welke door den nervus recurrens wordt geïnnerveerd, ontbreekt (Weber, als boven).

De zware pharynxmusculatuur en de krachtige ontwikkeling van den musculus crico-thyroideus (literatuur als boven) verklaren de enorme ontwikkeling van het voorste gedeelte van den nucleus ambiguus, de motorische IX kern. Het continu zijn van deze met nucleus VII, hetgeen onder zoogdieren voor een gedeelte ook bij den hond is geconstateerd, is overigens een verschijnsel dat eveneens in reptielen en in vele visschen wordt aangetroffen (Kappers).

Bij geen zoogdier, mij bekend, heeft de tongkern zóó sterk het vogeltype bewaard als bij de bruinvisch. Kon de samenhang van nucleus XII met het ventrale halsgrauw door mij in Cameliden en in Camelopardalus giraffa, spinaal van den calamus, worden aangetoond, in de bruinvisch is slechts de frontale helft van de tongkern vrij en is zij slechts dáár gelegen ter plaatse waar wij haar in andere zoogdieren kennen, lateraal van den fasciculus longitudinalis posterior, direct onder het ependym. Haar spinale helft, die aan het ventrale halsgrauw vastzit, ligt daardoor in een meer ventraler niveau dan in andere zoogdieren. Dit verschijnsel wordt verklaard door het feit dat Cetaceen geen of althans een zéér gering ontwikkeld smaakzintuig hebben. Het smaakzintuig in zoogdieren is voor het grootste gedeelte gelocaliseerd in de smaakbekers

op de tong. Ranitz heeft aangetoond dat smaakbekers op de tong van Delphinus delphis zelfs geheel ontbreken. (Beiträge zur mikroskopischen Anatomie der Cetaceen II, Ueber die Zunge von Delphinus delphis, Internationale Monatschrift für Anatomie und Physiologie Bnd. 20, 1903). In de meeste zoogdieren heeft de tongkern zich neurobiotactisch geheel van het halsgrauw losgewerkt, ten einde, in een meer fronto-dorsaal gelegen gebied, in de nabijheid te komen van de sensible centra die de smaak beheerschen. Waar deze tendens geheel of gedeeltelijk ontbreekt heeft de XII kern, naar verhouding, haar oorspronkelijk verband behouden, is zij geheel of gedeeltelijk aan het motorische halsgrauw, waarvan zij de directe voortzetting is, verbonden gebleven. Dáárdoor ligt zij in zulke dieren méér spinaal en méér ventraal dan in dieren met ontwikkeld smaakzintuig waarin zij, ten einde aan neurobiotactische invloeden te kunnen gehoorzamen zich van het halsgrauw heeft moeten scheiden ten einde fronto-dorsale richting te kunnen verhuizen.

Het in Phocaena over eene geringe uitbreiding optredende, maar niettemin zeer duidelijke, verband van de frontale rest van het halsgrauw met den nucleus motorius dorsalis X is evenzeer een primitief verschijnsel, hetwelk door Kappers in den Alligator en in vogels is beschreven en door mij, zij het in geringere mate, in een meer caudaal gelegen gebied in den giraffe is waargenomen.

Naast de verbazend sterke ontwikkeling van de oliva inferior is haar late optreden, eerst nabij den calamus, in den bruinvisch opmerkelijk.

CONCLUSIEN.

1. In Phocaena breidt de dorsale motorische vaguskern zich voor een klein gedeelte, slechts $^2/_7$, spinaal van den calamus uit. In dit gedeelte is de kern gering ontwikkeld, aanvankelijk is zij zelfs niet constant in haar optreden. In hetzelfde gebied komt een eveneens gering ontwikkelde commissurale vaguskern voor. Tot in de onmiddellijke nabijheid van den calamus is herhaaldelijk haar direct verband met nucleus XI aan te toonen. In haar sterkste ontwikkeling is zij kolfvormig, het verdikte gedeelte mediaal gericht; de onder het ependym verloopende steel kan tot nabij den zijwand der oblongata komen. Deze steel, veelal ijl gebouwd, vervalt meermalen in meerdere celgroepjes. Maximaal bevat zij in iedere coupe ruim 100 cellen, van twee typen, in grootte verschillend.

2. Van den nucleus ambiguus is spinaal van den calamus niets te bespeuren. Wel ziet men vóór zijn optreden, in eenige coupes

spinaal en frontaal van den calamus, duidelijke uitstralingen van de dorsale motorische vaguskern in ventrolaterale richting, hetgeen naar mijne meening de opvatting staaft van KAPPERS dat, in zoogdieren althans, de ambiguus eene afsplitsing is van de dorsale motorische vaguskern. De frontale aanzwelling van den ambiguus in Phocaena is zeer zwaar en begint reeds aan de frontale pool van de tongkern; zij gaat direct over in den nucleus facialis.

3. De nucleus hypoglossi in Phocaena is tot op de helft van hare uitbreiding aan het ventrale halsgrauw verbonden en ligt dientengevolge, wat hare spinale helft betreft, in een ventraler gebied dan in andere zoogdieren. In het frontale gedeelte van dit verband treedt, lateraal van de voorhoornrest, een celgroep op die in enkele coupes zeer duidelijk in directe verbinding treedt met de dorsale motorische vaguskern. Ook de verbindingskern tusschen deze vaguskern en de tongkern (nucleus intermedius) is op talrijke plaatsen krachtig ontwikkeld. De vrije tongkern is eerst in drie, meer frontaal in meerdere, tot zes groepen toe, gegroepeerd.

4. Tot in de onmiddellijke nabijheid van den calamus zijn uittredende accessoriuswortels waar te nemen. De XI kern is over het algemeen gering ontwikkeld, slechts bij uitzondering is zij 8—10 cellen groot. De cellen zijn van een klein type. Tot nabij den calamus kan zij worden aangetroffen in den hoek tusschen voor- en achterhoorn; spinaalwaarts kan zij van hier uit uitstralen in mediale richting (verband met X dorsalis), langs den dorsolateralen rand van den voorhoorn dus in ventrolaterale richting en opwaarts langs den onderrand van den achterhoorn. Een aparte celgroep van haar is herhaaldelijk waar te nemen aan den caudoventralen hoek van den achterhoorn.

5. De oliva inferior treedt zeer laat op n.l. nabij den calamus, zij breidt zich echter zeer ver frontaalwaarts uit, tot in het facialisgebied. Zij is reusachtig sterk ontwikkeld. In hare ontwikkeling treden meerdere groepen geheel onafhankelijk van elkander op. Het eerst ontwikkelt zich ventraal, naast de raphé, een gedeelte dat snel sterk uitgroeit en in den aanvang, over een geringe uitgebreidheid, door de raphé heen, met het gelijkwaardige gedeelte van den anderen kant verbonden is. Daarna treedt, ventraal van het eerstgenoemde, een tweede gedeelte op, dat eveneens aanvankelijk met dat van de andere zijde door een tusschenolijf verbonden is. Dit tweede gedeelte ontwikkelt zich geweldig sterk en drijft het eerstgenoemde opwaarts, waarbij dit gaandeweg vermindert en ten slotte verdwijnt, vóór het distaal er van gelegene zijn grootste uitbreiding verkregen heeft. Als derde, machtige groep verschijnt in het frontaal derde gedeelte van

het laatstgenoemde en lateraal ervan een complex op, uit twee lamellen bestaande, een korte mediale en een lange laterale. Naast deze drie hoofdgroepen treden, reeds van den aanvang af, doch ook later, meerdere kleinere op, steeds in laterale gebieden, die zich meer of minder lang handhaven. Het grootst ventro-mediale complex blijft het langst en tot het einde toe krachtig ontwikkeld bestaan.

6. De nucleus reticularis inferieur is kleincellig en gering ontwikkeld.

Scheikunde. — De Heer F. M. JAEGER biedt, mede namens den Heer VAN KLOOSTER, eene mededeeling aan: „*Onderzoekingen op het Gebied der Silikaat-Chemie.* **IV.** *Enkele Gegevens betreffende de Meta- en Ortho-Silikaten der tweewaardige Metalen: Beryllium, Magnesium, Calcium, Strontium, Barium, Zink, Cadmium en Mangaan.*"

§ 1. In verband met de in dit laboratorium aangevangen, doch sedert Augustus 1914 tijdelijk afgebroken proefnemingen betreffende de kristallisatie-verschijnselen van komplexe, gloeiend-vloeibare silikaatmagma's, was het voor ons doel noodig, om eerst nog de stollingsverschijnselen van de zuivere silikaten der aard-alkaliën en van het *zink, cadmium* en *mangaan* te leeren kennen.

In de literatuur toch vindt men omtrent de smelt-, en stollingstemperaturen, en omtrent meerdere eigenschappen der zooeven genoemde verbindingen, zéér uiteenloopende en met elkaar veeltijds in tegenspraak zijnde berichten.

Voor zooverre het de *magnesium* en *calcium-silikaten* betreft, is daarin thans definitief licht gebracht door de zeer exakte onderzoekingen, welke in het geofysische laboratorium te *Washington* zijn verricht [1]). Enkele der aldaar gewonnen gegevens zijn aan 't slot dezer verhandeling ter vergelijking met de hier gevondene, nader vermeld.

Omtrent de smelt-, en stollingstemperaturen der silikaten van de andere tweewaardige metalen: *Sr, Ba, Zn, Cd* en *Be*, verkeert men nog geheel in het onzekere, terwijl ook over die van het *Mn* nog slechts enkele, vrij onzekere gegevens voorhanden zijn.

Weliswaar zijn er meerdere onderzoekingen [2]) over deze silikaten

[1]) ALLEN, WHITE and WRIGHT, Amer. Journ. of Science **21**, 89. (1906); ALLEN, WRIGHT and CLEMENT, ibid. **22**, 385. (1906); A. L. DAY and SHEPHERD, Amer. Journ. of Science **22**, 265 (1906); ALLEN and WHITE ibid, **27**, 1. (1907); SHEPHERD and RANKIN, ibid. **28**, 293. (1909).

[2]) STEIN, WALLACE, LEBEDEW, Z. f. Anorg. Chem. **55**, 63, 70. (Zie verder de literatuur-opgaven in het volgende).

gepubliceerd; maar de wijze van proefnemen is in elk dezer gevallen van zóódanigen aard geweest, dat er, gelijk verderop blijken zal, onmogelijk daarbij eenig vertrouwbaar resultaat verwacht kon worden.

Zonder uitzondering toch is er van *afkoelings*proeven gebruik gemaakt, welke, — zooals reeds herhaaldelijk bewezen, en ook thàns door ons weder in allen deele bevestigd werd, — bij silikaten *nimmer*, zelfs niet in de gunstigste gevallen, tot eenig behoorlijk resultaat kunnen voeren. Voorts is er daarbij in geen enkel geval genoegzaam aandacht geschonken aan het verkrijgen van volkomen zuivere produkten, alsmede aan de volledige chemische homogeniteit der smeltmassa's; evenmin aan het vermijden van eene reduceerende omgeving met het oog op het silikaat en op het thermo-element. En tenslotte is in geen enkel geval de besmetting der gebruikte thermo-elementen onderzocht, noch ook eene herleiding der gevonden getalwaarden op den stikstof-gasthermometer te *Washington* geschied. Een kort overzicht van de in de literatuur vermelde gegevens kan van de genoemde feiten al spoedig de overtuiging schenken.

§ 2. Volgens Stein [1]) kristalliseert eene smeltmassa van de samenstelling $SrSiO_3$ bij 1287° C. Hij verkreeg de verbinding door samensmelten der oxyden, karbonaten en hydroxyden met kiezelzuur in *kool*buizen, terwijl bij de metingen de porceleinen beschuttingsbuis van het thermo-element meestal zóó maar in de smeltmassa geplaatst was! De kleur der produkten was dan ook, volgens zijne beschrijving, licht-, tot donkergrijs, als gevolg van hun gehalte aan koolstof.

Het specifiek gewicht zou 3,89 tot 3,91 bedragen; een glas werd niet verkregen. Volgens Wallace [2]) daarentegen zou 't stolpunt van $SrSiO_3$ bij 1529° C. gelegen zijn; hij arbeidde op analoge wijze, en vermeldt, dat de gestolde smeltmassa's door opgenomen koolstof sterk verontreinigd, en daardoor *zwart* tot *blauwzwart* gekleurd waren.

Overigens zou 't stollingsprodrukt zeer veel op dat van 't calciummetasilikaat gelijken: zeer sterk dubbelbrekende, scheef- en rechtuitdoovende monokliene prisma's. Blijkbaar moet deze analogie dan tusschen de verbinding en den *pseudo-wollastoniet*, het gewone stollingsprodukt der calciumsilikaat-smelten, bestaan; aangezien deze laatste modifikatie typisch pseudo-hexagonaal is, zoo zou dat dan ook voor het $SrSiO_3$ waarschijnlijk zijn, hetgeen echter door den auteur nergens op den voorgrond gesteld wordt, en dus nog nader onderzocht dient te worden.

Volgens Stein kristalliseert het $BaSiO_3$ bij 1368° C.; de verbinding

[1]) G. Stein, Zeits. f. Anorg. Chem **55**. 159. 163. (1907).

[2]) R. C. Wallace, Zeits. f. Anorg. Chem., **63**, 9. 10. 11. (1909).

zou een specifiek gewicht van 3.77 bezitten, en ook in den vorm van een glas met een soortelijk gewicht van 3.74 verkregen zijn. Ook hier geschiedden alle bewerkingen in *kool*-buizen, en werden de stolpunten der smelten door *afkoelings*proeven bepaald.

Volgens Lebedew [1]) is 't stolpunt: 1438° C.; de gevolgde methode is dezelfde. De verbinding is volgens dezen auteur monoklien, en isomorf met $CaSiO_3$: met welke modifikatie daarvan, wordt niet aangegeven.

Daarentegen vindt Wallace weder als stolpunt: 1490° C., en in tegenstelling met Stein's bevindingen, niet twee kristalsoorten, doch slechts eene enkele.

Een smeltpunt van 1494° C. voor $BaSiO_3$ wordt ook weder opgegeven door Voloskov, Ann., Inst. Polyt. St. Petersburg **15**. 421, (1911).

Het $ZnSiO_3$, door samensmelten van ZnO en SiO_2 in porceleinen kroezen verkregen, zou bij 1429° C. kristalliseeren; het glas zou bij deze verbinding een grooter specifiek gewicht (3.86) hebben dan 't gekristalliseerde produkt (3.42).

Ten slotte vindt men voor Sr_2SiO_4 door Stein als stolpunt: 1593° C. opgegeven, en als specifiek gewicht: 3.84; voor het glas zou deze waarde: 3.57 bedragen. Evenzoo zou Zn_2SiO_4 bij 1484° C. kristalliseeren, en een specifiek gewicht van 3.7 bezitten.

Omtrent Ba_2SiO_4 wordt alleen meegedeeld, dat door karbide verontreinigde massa's verkregen werden; opgaven omtrent smeltingstemperatuur en eigenschappen ontbreken. De opgaven aangaande de *beryllium*silikaten: $BeSiO_3$ en Be_2SiO_4 zijn niet zeer talrijk. Stein vermeldt, dat het smeltpunt van $BeSiO_3$ te hoog was, dan dat het met behulp van het thermoelement bepaald kon worden; boven 2000° C. wordt de smeltmassa dunvloeibaar, en 't specifiek gewicht van het gekristalliseerde produkt wordt als: 2.35 opgegeven. Het Be_2SiO_4 heeft blijkbaar een zéér hoog smeltpunt en kristalliseert goed; nauwkeuriger gegevens ontbreken.

Over de silikaten van het *mangaan* is een onderzoek verschenen van Doerinckel [2]), waarin van $MnSiO_3$ en van Mn_2SiO_4 vermeld wordt, dat zij bij het smelten beide inkongruente vloeistoffasen leveren; voor het $MnSiO_3$ kan trouwens de samenstelling der smelt slechts onbeteekenend van die der zuivere verbinding verschillen. De betr. temperaturen worden opgegeven: voor $MnSiO_3$: 1215° C., en voor Mn_2SiO_4: cirka 1323° C. Tusschen beide verbindingen in zou een eutektikum liggen bij 1185° C.

Bedenkt men, dat derhalve de opgegeven stolpunten voor $SrSiO_3$

[1]) P. Lebedew, Zeits, f. Anorg. Chemie, **70**, 301, 317 (1911).

[2]) F. Doerinckel, Die Metallurgie, **8**. 201. (1911).

bij verschillende auteurs 242° C., bij $BaSiO_3$ 122° C. uiteenloopen; dat nergens onderzocht is, welken invloed de verhitting in eene atmosfeer van kooloxyde op deze produkten en op de thermo-elementen heeft gehad, en dat steeds van de bij silikaten geheel onbetrouwbare afkoelingsmethode gebruik werd gemaakt, — dan kan een hernieuwd onderzoek naar de hier optredende verschijnselen geenszins overbodig heeten. Enkele gegevens daaromtrent mogen, hoewel in menig opzicht nog onvolledig, alreeds in het volgende medegedeeld worden.

§ 3. De zuivere silikaten werden bereiden door herhaald sinteren en samensmelten van zuiverst fijngepoederd kwarts, en van chemisch zuiver $SrCO_3$ en $BaCO_3$ in de berekende hoeveelheden. Het $SrCO_3$ was bariumvrij, 't $BaCO_3$ evenzoo strontiumvrij; beide stoffen bleken geene andere verontreiniging te bezitten, dan een onbeteekenend spoor ijzer. Het kwarts was van Amerikaanschen oorsprong, en kan als bijna 100% SiO_2 beschouwd worden.

De fijngewreven en innig gemengde stoffen werden in iridiumvrije platinakroezen in den elektrischen weerstands-oven eenige malen gesinterd, en daarna in den FLETCHER-oven samengesmolten; vervolgens fijngewreven, gezeefd, en deze bewerkingen als gewoonlijk drie- of viermalen herhaald. Ondanks alle voorzorgen bewees de analyse der produkten, dat de samenstelling nog steeds iets van de theoretische verschilde. Dan werd de berekende hoeveelheid carbonaat of kiezelzuur toegevoegd, en alle zooeven genoemde bewerkingen werden wederom eenige malen herhaald. Bleek bij analyse van het fijngewreven produkt de samenstelling nog niet de gewenschte te zijn, dan werd de ontbrekende hoeveelheid van een der komponenten weder toegevoegd; enz. Eerst wanneer door minstens twee analysen bewezen was, dat 't produkt de juiste samenstelling had, werd het voor de proefnemingen gebezigd; om den invloed van een geringe overmaat van een der komponenten op 't smeltpunt na te gaan, werd soms óók nog een niet geheel zuiver produkt onderzocht.

Alle aldus bereide verbindingen van 't *Ba*, *Sr*, *Be*, *Zn* en *Cd*, waren smetteloos wit, en fraai kristallijn; slechts bij de bereiding van 't *zink*silikaat werd soms eene lichte blauw- of violetkleuring waargenomen, welke veroorzaakt schijnt door een spoor opgenomen platina; terwijl bij de rose mangaanverbindingen, eene gedeeltelijke bruinkleuring der produkten bij het herhaald omsmelten onvermijdelijk bleek te zijn.

§ 4 *Strontiummetasilikaat.* Een $SrSiO_3$-praeparaat, welks analyse de volgende waarden leverde :

	Gevonden :		*Berekend voor* $SrSiO_3$ *:*
SiO_2	37,59%	37,70%	36,78%
SrO	62,40%	62,35%	63,22%

en dat dus nog 0,87% SiO_2 *te veel* bevatte, werd 't eerst voor smeltpuntsbepalingen gebezigd. Met element *III* werd achtereenvolgens gevonden ;

16509 M.V.,	met een	oven-gradient	van 30 M.V.,	per minuut.
16501 M.V.,	,, ,,	,,	,, 45 M.V.,	,, ,,
16495 M.V.,	,, ,,	,,	,, 40 M.V.,	,, ,,
16505 M.V.,	,, ,,	,,	,, 70 M.V.,	,, ,,

Gem. : 16502 M.V.. ± 7 M.V. (ongekorr.).

De korrektie van het thermoelement bij deze temperatuur bedroeg : — 26 M.V., het smeltpunt van dit produkt kan dus op 16476 M.V. ± 7 M.V. gesteld worden, zijnde dit 1577°,5 C. ± 0°,5 op den stikstofgasthermometer.

Deze verbinding kristalliseert voortreffelijk, hoewel misschien niet zóó buitengewoon snel als het bariummetasilikaat. Bij afkoelingsproeven, waarbij de smeltmassa voortdurend door herhaald kloppen en tikken tegen de MARQUARDT'sche buis in trilling gebracht werd, kon zelfs bij eene afkoelingssnelheid van 3°,5 tot 5° C. per minuut, de gesmolten verbinding tot 1239° C. onderkoeld worden, waarop dan vervolgens eene plotselinge kristallisatie plaats greep, en de temperatuur wegens het vrij groote warmte-effekt tot 1339° C. steeg. Een ander maal werd op dezelfde wijze tot 1264° C. onderkoeld, waarop na het intreden der kristallisatie, eene stijging der temperatuur tot 1347° C. werd waargenomen. Twee der brekings-indices van het stollingsprodukt werden bepaald op : $n_1 = 1{,}595 \pm 0{,}001$ en $n_2 = 1{,}625 \pm 0{,}001$.

Thans werd het preparaat door toevoeging der berekende hoeveelheid $SrCO_3$ verbeterd, de massa herhaaldelijk gesinterd en gesmolten, en wederom eenige malen geanalyseerd. Gevonden werden de volgende uitkomsten :

	Gevonden :		*Berekend voor* $SrSiO_3$ *:*
SiO_2	36,4%	36,5%	36,78%
SrO	63,6%	63,5%	63,22%

De afwijking van de theoretische samenstelling in ongeveer 0,3%; de invloed daarvan op 't smeltpunt bleek van weinig beteekenis te zijn.

Van dit fraai gekristalliseerde, onberispelijk witte produkt werd nu wederom op de gebruikelijke wijze het smeltpunt bepaald; gevonden werden de volgende waarden voor de E. M. K. van het thermoelement (*N°. III*):

16515	M.V.,	met	een	gradient	van	45	M.V,	per minuut.
16496	M.V.,	,,	,,	,,	,,	50	M.V.	,, ,,
16501	M.V.,	,,	,,	,,	,,	50	M.V.	,, ,,

Gemidd.: 16504 M.V., ± 10 M.V. (ongekorr.)

Na korrektie (—26 M.V.), kan de smelttemperatuur dus op 16478 M.V. ± 10 M.V., of op: 1578° C. ± 1° gesteld worden. Eene toevoeging van 0.9 gew. proc. SiO_2 veroorzaakte dus eene smeltpuntsverlaging van ± 1° C.

Bij afkoeling der gesmolten massa werd waargenomen, hoe bij onderkoeling tot cirka 12200 M.V., door voortdurend min of meer heftig tikken tegen 't kroesje, als stolpunt *elke* temperatuur tusschen 1306° en 1364° C. kon worden verkregen. Bij een dier proeven b.v. werd afgekoeld met eene snelheid van 4°.5 per minuut; het resultaat was eene onderkoeling tot 1225° C. en kristallisatie bij 1364° C.; in een tweede proef trad, bij eene afkoelingssnelheid van 3.5° C. per minuut, onderkoeling op tot 1222° C. en daarna stolling bij 1306° C. Ook hier leverde de afkoelingsmethode in *geen* geval eenige vertrouwbare waarde voor de gezochte evenwichtstemperatuur: *alle aldus verkregen gegevens waren* 230° *tot* 240° *C. lager dan de werkelijke evenwichtstemperatuur voor den overgang*: *vast* $\rightleftarrows$ *vloeibaar*. Deze proefnemingen en de analoge bij het *Ba*-silikaat en andere objekten, leveren weder het bewijs, dat ook mechanische beweging der smeltmassa tijdens 't afkoelen, b.v. met behulp van elektromagnetische kloppers, zooals door enkele auteurs is voorgesteld, geenszins in staat is, om in het geval van silikaten, de evenwichtsinstelling genoegzaam te bevorderen. Ook onder die omstandigheden blijft de afkoelingsmethode volkomen onbetrouwbaar.

Het *strontium-metasilikaat* kristalliseert bij langzame afkoeling der smeltmassa in glinsterende, onregelmatig begrensde platte kristalletjes. Meestal zijn deze doorkruisings-tweelingen of meer samengestelde aggregaten, die zelfs bij snel afkoelen der gesmolten massa ontstaan. Vaak is de begrenzing der verschillende vereenigde kristal-individuen onregelmatig, soms ook duidelijk rechtlijnig. Elk kristal vertoont een fijne tweelingsstreeping, welke evenwijdig is aan eene der twee uitdoovingsrichtingen. Naar alle waarschijnlijkheid is het silikaat

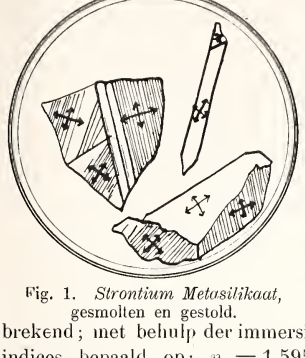


Fig. 1. *Strontium Metasilikaat*, gesmolten en gestold.

monoklien. Aan den rand van het gezichtsveld is in konvergent-gepolariseerd licht één tak van een hyperbool zichtbaar.

De brekings-index in de richting der tweelingsstreeping in ongeveer 1.590, en loodrecht daarop: 1.620. Soms werden ook lange platte naalden waargenomen, met scheeve uitdooving; de uitdoovingshoek ten opzichte van de lengterichting der naalden, bedroeg cirka 18°.

De kristallen zijn zeer sterk dubbelbrekend; met behulp der immersie-methode werden twee der brekingsindices bepaald op: $n_1 = 1.595 \pm 0.003$ en $n_2 = 1.624 \pm 0.003$; de dubbelbreking is cirka: 0.029 tot 0.030; een andermaal werden gemeten: $n_1 = 1.590 \pm 0.003$ en $n_2 = 1.620 \pm 0.003$.

Het specifiek gewicht der gestolde massa werd pyknometrisch, in orthochloortolnol, bepaald op: $d_{4^\circ} = 3.652$ bij 25°.1 C.

Bij zeer snel afkoelen in kwikzilver of water van eene op 1637° C. verhitte smeltmassa, werd een fraai kleurloos, en bijna volkomen isotroop glas verkregen. De verbinding kristalliseert echter zoo gemakkelijk, dat er daarbij nog altijd eenige kristallijne stukjes aanwezig zijn.

De brekingsindex van het glas was: $n_D = 1{,}618 \pm 0{,}002$; in de gebezigde immersie-vloeistof geeft het eene fraaie violette kleur (monochromen-effekt).

Het glas heeft bij 25°.2 C. een soortelijk gewicht van: $d_{4^\circ} = 3{,}540$; en heeft dus een grooter specifiek volume dan de kristalmassa.

Bij voorzichtig verhitten van het glas werd het allengs troebel, en ging in eene mikrokristallijne massa over.

§ 5. *Bariummetasilikaat* $BaSiO_3$.

Deze verbinding werd op volkomen analoge wijze bereid als boven bij het strontiumzout is aangegeven. Opgemerkt moge worden, dat de zuiverste in den handel voorkomende bariumsilikaten, b.v. 't produkt van KAHLBAUM altijd eene aanzienlijke hoeveelheid water bevatten (tot 11 à 12 % H_2O); na verdrijving daarvan blijken zij bovendien nooit meer dan ongeveer 70 % BaO te bevatten, d.i. cirka 1,8 % minder dan met de samenstelling: $BaSiO_3$ overeenkomt. Bovendien komt er vaak als verontreiniging wat natrium in voor.

De gesinterde mengsels der komponenten werden driemaal bij

1650° C. gesmolten, fijngewreven, gezeefd en wederom gesmolten. Een aldus verkregen produkt, welks brekingsindices ongeveer 1,666 tot 1.669 waren, werd geanalyseerd. Gevonden werd:

	Gevonden:		*Berekend voor* $BaSiO_3$:
SiO_2	29,48 %	29,44 %	28,22 %
BaO	70,50 %	70,53 %	71,78 %

Van dit produkt werd met behulp van element IV eenige malen het smeltpunt bepaald. Gevonden werden de volgende waarden:

16799 M.V., bij een oven-gradient van 30 M.V. per min.
16783 „ „ „ „ „ „ 26 „ „ „
16812 „ „ „ „ „ „ 50 „ „ „
16799 „ „ „ „ „ „ 19 „ „ „

Gemiddeld: 16799 M.V. ± 13 M.V. (ongekorr.).

De korrektie voor dit thermoëlement bij deze temperatuur bedroeg: − 8 M.V., derhalve kan als smelttemperatuur van dit produkt gelden: 16791 M.V. ± 13 M.V., wat overeenkomt met 1603° C.±1′ op den stikstofgasthermometer.

Aangezien het produkt nog niet als geheél zuiver $BaSiO_3$ kon beschouwd worden, werd het door toevoegen van $BaCO_3$ verbeterd, herhaaldelijk gesinterd en geanalyseerd. Gevonden werden de volgende getallen:

	Gevonden:		*Berekend voor* $BaSiO_3$
SiO_2	28,24 %	28,19 %	28,22 %
BaO	71,75 %	71,85 %	71,78 %

De stof kon dus thans als chemisch zuiver $BaSiO_3$ worden beschouwd. De smeltpuntbepaling werd nu herhaald, en leverde de volgende uitkomsten met element III:

16823 M.V., bij een oven-gradient van 40 M.V. per minuut
16825 „ „ „ „ „ „ 33 „ „ „
16838 „ „ „ „ „ „ 45 „ „ „

Gemiddeld 16838 M.V. ± 6 M.V. (ongekorr.).

Na korrektie (— 26 M.V.), kan dus 't smeltpunt van zuiver $BaSiO_3$ op 16803 M.V. ± 6 M.V. gesteld worden, overeenkomende met 1604° C. ± 0°,5 C. (G. Th.). Eene toevoeging van 1,7 % gew. proc. SiO_2 doet dus het smeltpunt cirka 1° C. dalen.

Het specifiek gewicht der kristallijne stof bleek bij 25°,1 C. te bedragen: $d_4^{\circ} = 4.435$. Zij kristalliseert bij langzame afkoeling der smeltmassa in platte, kleine kristalletjes, welke slechts zwakke dubbelbreking bezitten: 0,003 tot 0,004; deze is derhalve 7 à 10 maal zwakker dan bij het strontiumsilikaat. Voor de brekingsindices werd

gevonden: 1,667 en 1,670, — beide waarden met eene speling van ± 0,001; grootere stukken hebben veelal eene onregelmatige uitdooving.

Om een glas te verkrijgen, werd de stof tot 1650° C. verhit, en dan plotseling in kwikzilver gekoeld. Ondanks talrijke pogingen, mocht het ons *niet* gelukken, de gesmolten verbinding in den glastoestand over te voeren, wegens de buitengewoon groote kristallisatiesnelheid der stof. Het smeltpunt is zóó scherp, dat het $BaSiO_3$ als eene nieuwe stof voor de temperatuursbepaling bij het kalibreeren van thermoelementen kan worden aanbevolen.

Nadat alle pogingen, om eenige aanwijzing van een polymorfen overgang bij $SrSiO_3$ en $BaSiO_3$ te verkrijgen, schipbreuk hadden geleden, werd beproefd, om bij deze verbindingen nog eene tweede modifikatie te vinden met behulp van vloeimiddelen. Daarom werden 0.5 gram zuiver $BaSiO_3$ met 1 gram natriumwolframaat, en evenzoo 0.5 gram zuiver $SrSiO_3$ met 1 of 2 gram van hetzelfde zout gedurende 72 uren op 860° C. verhit. Noch bij deze proeven, noch bij andere, waarbij van $SrSiO_3$-glas werd uitgegaan, gelukte het, om andere kristallen te verkrijgen, dan die, welke ook vroeger na het smelten der zouten ontstonden.

Tenslotte willen wij ook thans nog weer de resultaten meedeelen, welke wij met behulp der afkoelingsmethode verkregen, omdat men wellicht althans in dit geval zou verwachten, eenige overeenstemming tusschen het aldus verkregen stolpunt en de ware evenwichtstemperatuur te zullen vinden.

Bij 14000 M. V. (1371° C.) was de geheele massa nog dikvloeibaar, terwijl de afkoelingssnelheid 3°.5 C. per minuut bedroeg; nadat onderkoeling was bereikt tot 1365° C. kristalliseerde de smeltmassa na tikken en schudden van 't kroesje, en de temperatuur steeg tot 1376° C. Een ander maal werd onderkoeling tot 1349° C. en daarop volgende kristallisatie bij 1364° C. waargenomen; en nog weer bij eene andere afkoelingssnelheid, greep de onderkoeling plaats tot 1306° C., waarna de stolling bij 1326° C. volgde, enz. Ook zelfs in dit uiterst gunstige geval is derhalve de stollingstemperatuur geheel en al afhankelijk van de voorgeschiedenis der smeltmassa, en van de wijze, waarop de warmte-onttrekking plaats heeft: *men kan voor het stolpunt vinden, wàt men wenscht.*

De volkomen onbruikbaarheid der afkoelingsmethode is dus thans ook hièr weer op ondubbelzinnige wijze aangetoond.

§ 6. Het verdient terloops opmerking, dat de waarnemingstemperaturen, die bij deze en de vorige verbinding ter sprake komen,

de uiterste grens nabij komen, tot waar de platina-weerstandsovens nog bruikbaar zijn. De storingen door electriciteits-lekkage vanuit den verhittingsdraad, welke door bemiddeling der in de uitgloeiende luchtkolom optredende ionen plaats vindt, waren dan ook zéér sterk; en het was hier beslist noodzakelijk, ze door afleiding der thermo-element-mantels naar de aarde onschadelijk te maken. De afleidingsdraden van den FARADAY'schen beschuttingsmantel moesten hierbij tot aan het smeltkroesjes verlengd worden en daaraan in de zuurstofvlam worden vastgesmolten. Eerst toèn gelukte het, om de definitieve bepalingen te verrichten, zonder door lekkage-verschijnselen gestoord te worden.

§ 7. Ook hebben wij nog de *ortho-silikaten* van barium en strontium: Ba_2SiO_4 en Sr_2SiO_4 door synthese gewonnen. Echter bleek het, dat de smelttemperatuur hierbij zóó hoog gelegen was, dat de stoffen in platina-vaten niet meer gesmolten konden worden, terwijl onze pogingen, om met behulp van den optischen pyrometer de smeltpunten in den kool-kortsluitingsoven te bepalen, wegens de inwerking der koolstof op de silikaten niet tot vertrouwbare resultaten bleken te voeren.

§ 8. *Zinkmetasilikaat*: $ZnSiO_3$; *Zinkorthosilikaat*: Zn_2SiO_4 en *Willemiet.*

Deze verbindingen werden uit zuiver ZnO en SiO_2 door samensmelten in iridiumvrije platinakroezen verkregen. De gestolde smeltmassa is meestal licht paars of lichtblauw gekleurd door opgenomen metaal uit de wanden der kroezen. Ook werd bij de synthese wel $ZnCO_3$ gebezigd, hoewel met minder succes. De analyse der produkten leerde, dat er oorspronkelijk te veel SiO_2 aanwezig was; maar toch bleek de verdamping van het ZnO in eene bedekte platina-kroes zeer gering te zijn[1]). Na enkele malen verbeteren, werd een produkt verkregen, waarvan de analyse de volgende waarden leverde:

	Gevonden:		*Berekend*:
ZnO	42.43 %	42.24 %	42.55 %
SiO_2	57.80 %	57.68 %	57.45 %

De verkregen, bijna zuiver witte verbinding kon dus als bijna zuiver $ZnSiO_3$ beschouwd worden.

Met element *11* werd nu de E.M.K. bij het smeltpunt bepaald op:

[1]) Bij gebruik van $ZnCO_3$ in plaats van ZnO bij de synthese, is het verlies aan ZnO door verstuiving veel aanzienlijker.

14786 M.V., bij een ovengradient van 75 M.V. per minuut.
14804 M.V., „ „ „ „ 70 M.V. „ „
14780 M.V., „ „ „ „ 50 M.V. „ „

Gemid. 14799 M.V. ± 12 M.V. (ongekorr.).

De korrektie van dit element bij deze temperatuur bedraagt ongeveer — 10 M.V.; de herleide E.M.K. kan derhalve op 14789 M.V. ± 12 M.V. gesteld worden, hetgeen overeenkomt met eene smelttemperatuur van 1437°.5 C. ± 1°.

Volgens Stein[1]) is het smeltpunt: 1429° C., volgens van Klooster[2]): 1419° C., waarbij in beide gevallen op de ouderwetsche manier gewerkt werd.

Bij afkoelingsproeven tot beneden 13700 M.V. werd door ons geen stolpunt waargenomen; en evenmin hadden proefnemingen, waarbij de sterk verhitte stof plotseling in kwikzilver afgekoeld werd, eenig positief resultaat, daar steeds in het produkt nevens glas, óók kristalletjes gevonden werden.

De gestolde smeltmassa is zwak dubbelbrekend en veelal porceleinachtig, zoodat de stukjes alleen aan de randen doorzichtig waren. De stof bestaat blijkbaar uit zeer samengestelde parallele vergroeiingen van dunne, vezelachtige naaldjes. De brekingsindices waren: $n_1 = 1.623 \pm 0.006$, en $n_2 = 1.616 \pm 0.006$; de dubbelbreking was dus: 0.007. De bepaling der indices is zeer bezwaarlijk; voor het *glas* werd een gemiddelde waarde van 1.650 gevonden.

Het soortelijk gewicht van het gekristalliseerde Zn_2SiO_3 is bij 25° C.: $d_{4^\circ} = 3.52$.

Op analoge wijze werd ook het *Zink-ortho-silikaat*: $ZnSiO_4$ door ons bereid. Ook hier bleek het verlies aan ZnO bij het smelten niet noemenswaard te zijn. De analyse van het hier gebezigde eindprodukt leverde de volgende waarden:

	Gevonden:	*Berekend*:
ZnO	26.94 %	27.03 %
SiO_2	73.12 %	72.97 %

In eene reeks van proeven, waarbij de ovengradient ongeveer 50—54 M.V. per minuut bedroeg, werd met element *II* de E.M.K. bij het smeltpunt bepaald op: 15667 ± 5 M.V. (ongekorr.). Na herleiding op den stikstofgasthermometer (korr.: — 9 M.V.), kan deze dus op 15658 ± 5 M.V. gesteld worden, hetgeen overeenkomt met 1509°.5 C. ± 0°.5.

Bij afkoeling werd een zwak effekt beneden 14900 M.V. waar-

[1]) Stein, Z. f. Anorg. Chem. **55**. 165. (1907).
[2]) Van Klooster, Z. f. Anorg. Chem. **69**. 135. (1910).

genomen; doch evenmin als door plotseling afkoelen der massa in kwikzilver, kon op deze wijze een vertrouwbaar resultaat verkregen worden. Volgens STEIN [1]) ligt het stolpunt bij 1484° C.

De gekristalliseerde stof bestaat uit onregelmatig begrensde, sterk dubbelbrekende korrels of schubben; voor de brekingsindices werden de volgende waarden gevonden: $n_1 = 1.719 \pm 0.003$ en $n_2 = 1.697 \pm 0.004$; dubbelbreking: 0.022.

Ter vergelijking werd nog een natuurlijke *Willemiet* (van Moresnet) onderzocht; de indices en dubbelbreking bleken dezelfde waarden als boven te hebben, zoodat er geen twijfel aan de *identiteit* der beide preparaten kan bestaan. Ook hadden wij nog een fraai gekristalliseerd preparaat, door GORGEU [2]) verkregen, tot onze beschikking, hetwelk uit breede naaldjes bestond, die recht uitdoofden, en positieve dubbelbreking bezaten. Hunne brekings-indices waren: $n_1 = 1{,}720 \pm 0{,}003$ en $n_2 = 1{,}693 \pm 0{,}006$; de dubbelbreking bedroeg cirka 0,027. Alle deze preparaten stellen dus blijkbaar dezelfde, met den *Willemiet* identieke, modifikatie van Zn_2SiO_4 voor.

§ 9. *Cadmium-metasilikaat*: $CdSiO_3$ en *Cadmium-orthosilikaat*: Cd_2SiO_4.

Uit waterhoudend, gekristalliseerd cadmiumnitraat werd door gloeien een zuiver CdO verkregen, en hieruit werden door samensmelten met SiO_2 in platina-kroezen, de ortho-, en meta-silikaten bereid. Het bleek, dat hierbij CdO telkens in aanzienlijke mate verdampte, hetgeen het bereiken van de juiste samenstelling der preparaten zeer bemoeilijkte. Bij het ortho-silikaat was een begin van lagenvorming waarneembaar, welke lagen eerst na herhaald omsmelten verdwenen.

Ten slotte vonden wij bij analyse:

Voor $CdSiO_3$	32,1 % SiO_2;	berekend:	31,96 %
	67,8 % CdO;	„	68,04 %
Voor Cd_2SiO_4	19,7 % SiO_2;	„	19,1 %
	80,2 % CdO;	„	80,9 %

Het ortho-silikaat kan dus nog niet als geheel zuiver worden beschouwd en bevat cirka 0,5 % SiO_2 te veel; het is echter, wegens de snelle verdamping van het CdO bij 1400° C. alleen toevalligerwijze mogelijk, een 100 % Cd_2SiO_4 langs dezen weg te verkrijgen.

Voor het $CdSiO_3$ werd in eene reeks van achtereenvolgende

[1]) STEIN, Z. f Anorg. Chem. **55**. 165. (1907).

[2]) A. GORGEU, Bull. de la Soc. Min. de France **10**, 36, 264. (1887). Wij betuigen Prof. P. GAUBERT te *Parijs* voor de ons afgestane preparaten onzen welgemeenden dank.

proeven met element *II*, de E. M. K. van het smeltpunt bepaald op 12435 ± 5 M.V. (ongekorr.). Na korrektie kan deze op 12426 ± 5 M.V. gesteld worden, hetgeen overeenkomt met 1241° C. ± 0°,5 C.

Bij afkoeling werd na onderkoeling tot 12240 M. V. een stolpunt bij 12285 M. V. gevonden, d. i. bij ongeveer 1229° C.

Ook werden proefnemingen gedaan met behulp der methode van de plotselinge afkoeling in kwikzilver; zij leerden:

dat bij plotseling afkoelen, na verhitting tot E. M. K. van 12480 M.V. *alles glas* was.

„ „ „ „ na verhitting tot E. M. K. van 12460 M.V. *alles glas* was.

„ „ „ „ na verhitting tot E. M. K. van 12450 M.V. *er glas nevens kristallen waren.*

„ „ „ „ na verhitting tot E. M. K. van 12440 M.V. *er glas nevens kristallen waren.*

Het smeltpunt moet dus bij cirka 12455 M. V. (ongekorr.) gelegen zijn, hetgeen na korrektie, overeenkomt met 1243° C.

De gekristalliseerde stof bestaat uit fraaie, doch onregelmatig begrensde kristallen met parallelle uitdooving, en sterke dubbelbreking. De brekings-indices waren beide grooter dan 1,739, maar door gebrek aan vloeistoffen met hoogeren brekingsindex, op het oogenblik niet verder te bepalen.

Het soortelijk gewicht van het gesmolten en daarna gekristalliseerde $CdSiO_3$ was: $d_4° = 4{,}928$ bij 25° C.

Voor het Cd_2SiO_4 werd op analoge wijze gevonden: E. M. K. = = 12460 ± 10 M. V., hetwelk na korrektie (— 10 M. V.) overeenkomt met 1243 ± 1° C.; deze smelttemperatuur is dus praktisch dezelfde als voor het metasilikaat.

Bij afkoeling werd een effekt waargenomen bij 12280 M.V., d.i. bij ongeveer 1228° C. Proeven, waarbij plotselinge afkoeling werd toegepast, bleven zonder positief resultaat; eene enkele aanwijzing werd verkregen, waaruit volgen zou, dat het smeltpunt in de buurt van 12560 M.V., d.i. cirka 1252° C. gelegen moet zijn.

De gekristalliseerde stof bestaat uit onregelmatig begrensde, sterk dubbelbrekende korrels, welke veel op die van den kunstmatigen willemiet gelijken, die waarschijnlijk wel met de Cd-verbinding isomorf is. De brekings-indices zijn beide grooter dan 1,739.

§ 10. *Mangaanmetasilikaat; Mangaanorthosilikaat*; *Rhodoniet en Tephroiet.*

De ortho-, en meta-silikaten van het *mangaan* werden verkregen

uit een basisch mangaancarbonaat, hetwelk volgens analyse 54,10% *MnO* bevatte, en uit zuiver kwarts. Daar bij smelten aan de lucht in platina-kroezen steeds zwarte naaldjes ontstonden van hoogere oxyden, werden de bestanddeelen in met grafietdeksel gesloten grafietkroezen in den FLETCHER-oven gesmolten. Weliswaar ontstond er thans een rose gekleurd produkt; maar de kroezen brandden te snel af, en de koolstof verontreinigde de smelt te zeer, om de proeven langer op deze wijze voort te zetten. De grafietkroes werd dus in den FLETCHER-oven door een platina-kroes vervangen, welke door een op de draaibank passend gemaakten grafiet-deksel goed afgesloten werd. Aldus werd een zuivere *rhodoniet* verkregen, en bij snelle afkoeling in koud water, een rood *glas*, dat bij verhitten op een BUNSEN-brander weer in de rose kristalmassa overging. De analyse leverde de volgende getallen:

	Kristallen:	*Glas*:	*Berekend*:
SiO_2	46.25%	46.20%	45,95%
MnO	53,8 %	53,8 %	54,0 %

Het produkt bevat dus nog cirka 0,25% SiO_2 te veel; maar het was niet anders dan toevallig mogelijk, om nader tot de theoretische samenstelling te komen.

De bereiding van het ortho-silikaat geschiedde op geheel analoge wijze; na tweemaal verbeteren werd door analyse gevonden:

	Gevonden:	*Berekend*:
SiO_2	29,60%	29,82%
MnO	70,4 %	70,2 %

De kleur van het smeltprodukt is bruinzwart, en bestaat uit glanzende kristallen, welke bij fijnwrijven een grijs poeder leveren.

Behalve de kunstmatige *rhodoniet*: $MnSiO_3$, werden ook nog enkele natuurlijke, uitgezochte, zeer zuivere *rhodonieten* van het Radau-Tal, van Franklin, N. J., van Auvergne en van Langbån in *Zweden*, op hunne smeltpunten onderzocht. Bij het smelten in lucht zoowel als in stikstof, worden de rhodonieten steeds donker gekleurd door ontleding, en door eene geringe oxydatie. Echter schijnt dit op het smeltpunt weinig invloed te hebben, het maakt enkel de lokalisëering der effekten op de smeltlijnen wat bezwaarlijker. Bij alle rhodonieten werden *drie* achtereenvolgende warmte effekten waargenomen; bij herhaald smelten eener zelfde massa, worden deze echter allengs vager. Over de beteekenis dezer effekten zal nader onderzoek nog klaarheid moeten brengen.

De waarnemingen geschiedden met het thermoelement II; de resultaten zijn, na korrektie, in de volgende tabel bijeengeplaatst:

Effekt:	*Kunstm. Rhodoniet*		*Van Radautal*		*Natuurlijke Rhodonieten.*					
					Van Franklin, N. J.[1])		*Van Auvergne*		*Van Zweden*[2])	
	M.V.	° C.	M.V.	° C.	M.V.	° C.	M.V. in lucht	° C.	M.V.	° C.
1e	12820	1274°	12620	1257°	12185	1221°	12800	1272°	12740	1267°
2e	12024	1208	—	—	11410	1156	—	—	—	—
3e	10920	1115	—	—	—	—	—	—	—	—
							in stikstof			
1e	12810	1273°	12535	1259°	12175	1220°	12734	1267°	12710	1265°
2e	12050	1210	—	—	11500	1164	12000	1206	—	—
3e	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
1e	12800	1272°					12770	1270°		
2e	12020	1207	—	—	—	—			—	—
3e	11180	1137								

Bij afkoelingsproeven bleken onderkoelingen van 10 tot 40 M.V. beneden de hoogst waargenomene, onmiddellijk daaropvolgende kristallisatie-temperatuur te kunnen optreden; deze laatste echter lag steeds 260—700 M.V. *lager* dan de smelttemperatuur, zoodat ook in dit geval de genoemde methode blijkbaar nimmer de kennis der ware evenwichtstemperaturen vermag te leveren.

Het smeltpunt van den zuiveren *rhodoniet* kan derhalve op 1273° ± 1° C. gesteld worden; blijkbaar zijn er twee overgangstemperaturen bij resp. 1208° C. en bij ongeveer 1120° C. De smeltpunten der *natuurlijke rhodonieten* zijn voorts alle *lager*: voor dien van *Auvergne* is het haast gelijk aan dat van den kunstmatigen, wat ook voor het eerste overgangspunt geldt:

---

[1]) De rhodoniet van deze vindplaatsen is door Pirsson geanalyseerd; hij vond de volgende getallen: SiO_2: 46,1%; MnO: 34,3%; FeO: 3,6%; ZnO: 7,3%; CaO: 7,0%; MgO: 1,3%.

[2]) Volgens een analyse van Lindström bevat de rhodoniet van Langbân: SiO_2: 47,7%; MnO: 31,6%; FeO: 0,5%; CaO: 18,2%; MgO: 1,2%. De Zweedsche rhodonieten schijnen weinig of geen ZnO te bevatten.

	Smeltpunt:	*Overgangspunt*:
Auvergne:	1270°	1206°.
Zweden:	1266°	—
Radau-Tal:	1258°	—
Franklin N.J.:	1221°	1150°.

De optische eigenschappen van het stollingsprodukt van den kunstmatigen rhodoniet waren identiek met die der gesmolten en gestolde natuurlijke rhodonieten: $n_1 = 1{,}739 \pm 0.003$ en $n_2 = 1{,}733 \pm 0.003$; de dubbelbreking is slechts zwak: ongeveer 0,007. Voor het *glas* werd gevonden: $n = 1{,}700$. De fraaie kristallen zijn parallelogramatisch begrensd, met een stompen hoek van cirka 107°, en een uitdoovingshoek van 14°. Er is geen twijfel aan de *identiteit* met de natuurlijke kristallen.

Voor de natuurlijke rhodonieten volgen hieronder de gegevens:

Rhodoniet van Radau-Tal		*Rhodoniet van Auvergne*		*Rhodoniet van Franklin, N. J.*		*Rhodoniet van Zwe*	
Natuurl. Kristal	Na smelting	Natuurl. Kristal	Na smelting	Natuurl. Kristal	Na smelting	tuurl. istal	Na sm ting
			in lucht				
$n_1 = 1.722$	$n_1 = 1.712$	$n_1 = 1.736$	$n_1 = 1.733$	$n_1 = 1.729$	$n_1 = 1.725$	$n_1 = 1.702$	$n_1 = 1.7$
$n_2 = 1.709$	$n = 1.705$	$n_2 = 1.729$	$n_2 = 1.722$	$n_2 = 1.722$	$n_2 = 1.716$	$n_2 = 1.693$	$n_2 = 1.$
$\delta = 0.013$	$= 0.007$	$\delta = 0.007$	$\delta = 0.011$	$\delta = 0.007$	$\delta = 0.009$	$= 0.009$	$\delta = 0.$
			in stikstof				
—	—	—	$n_1 = 1.729$	—	—	—	—
			$n_2 = 1.722$				
			$= 0.007$				

Het specifiek gewicht van het gekristalliseerde $MnSiO_3$ bedraagt: $d_{4°} = 3{,}716$ bij 25° C., voor het *glas*: $d_{4°} = 3{,}48$.

Bij het kunstmatige Mn_2SiO_4 kon een goed gedefinieerd smeltpunt niet worden vastgesteld; de verbinding kleurde zich, onder gedeeltelijke ontleding steeds zeer donker. Bij een natuurlijken Mn_2SiO_4, den *tephroiet* van *Sparta* (*N.J.*), werden met element *IV* achtereenvolgens gevonden:

E.M.K. bij het smeltpunt: 13185 M.V., bij een ovengradient van 60 M.V. per minuut.
12991 M.V., bij een ovengradient van 40 M.V. per minuut.
Gemidd.: 13088 M.V. ± 9 M.V. (ongekorr.)

hetgeen overeenstemt met $1292° \pm 8°$ C. Het smeltpunt is *niet scherp*, het ligt bij het kunstmatige, *zuivere* orthosikaat waarschijnlijk *hooger*, wat met de door DOERINCKEL opgegeven temperatuur (1323°) vrijwel strookt.

Het gesmolten en gestolde kunstmatige Mn_2SiO_4 verschilde nog al aanzienlijk van den natuurlijken *tephroiet* van *Sparta N.J.*; terwijl voor dezen laatste de brekings-indices $n_1 = 1{,}709$ en $n_2 = 1{,}693$, en dus $\delta = 0{,}016$ waren, bleken de indices van het gesmolten kunstprodukt *beide grooter* te zijn dan 1,739. Of dit stolprodukt eene andere modifikatie der stof, dan wel een verontreinigde en gedeeltelijk ontlede tephroiet is, is moeilijk te zeggen; het soortelijk gewicht van het kunstmatige, gesmolten en gestolde Mn_2SiO_4, bedraagt: $d_{40} = 4{,}043$ bij 25° C.

Ter vergelijking hadden wij nog de fraai gekristalliseerde preparaten van GORGEU [1]) ter beschikking, welke uit $MnCl_2$ en SiO_2, onder toetreding van H_2O-damp bij verhitting werden verkregen.

Deze *rhodoniet* had de gedaante van optisch negatieve, vaak undulatorisch-uitdoovende, trikliene naaldjes; n_1 was grooter, dan 1,739 en $n_2 = 1{,}728$; $\delta =$ ongeveer 0,013.

De *tephroiet* deed zich voor als grijsbruine, platte, metaalachtig glanzende naaldjes, die waarschijnlijk rhombisch waren, en wier brekingsindices *beide grooter* dan 1.739 zijn.

§ 11. Wanneer wij thans de uitkomsten van deze en vroegere bepalingen samenvatten, dan kan het volgende overzicht worden gegeven: (zie Tabel p. 938).

Opmerkelijk is het zeer hooge soortelijke gewicht van het *cadmium*-metasilikaat.

Wat betreft de smeltpunten der *metasilikaten* (fig. 2), zoo kan nog worden opgemerkt, dat die van de *Ca*-, *Sr*- en *Ba*-silikaten met *stijgend* atoomgewicht van het metaal bijna geheel *lineair stijgen*, terwijl die van *Mg*, *Zn* en *Cd* evenzoo met *stijgend* atoomgewicht van het metaal, op weinig na, *lineair dalen*. Het $BeSiO_3$ eenerzijds, en het $MnSiO_3$ anderzijds, schijnen daarentegen buiten deze beide homologe groepen te staan.

Voor de *ortho-silikaten* zijn de gegevens te luttel, dan dat eenige zekerheid omtrent eene analoge groepeering zou kunnen worden verkregen. In elk geval zijn blijkbaar de smeltpunten van Sr_2SiO_4 en Ba_2SiO_4 waarschijnlijk in de buurt van 2200° C. gelegen, en dat van Be_2SiO_4 moet nòg veel hooger zijn. In verband hiermede ware

[1]) GORGEU, loc. cit.

	Smelttemperatuur	Specifiek Gewicht	Waarnemers	Lichtbreking, enz.
$BeSiO_3$	>1750° C.		JAEGER en VAN KLOOSTER	—
$MgSiO_3$	1554° C.	3.175	ALLEN en WRIGHT	$n_1 = 1.641$; $n_2 = 1.648$; $n_3 = 1.663$
Mg_2SiO_4	>1750° C.	—	—	—
$CaSiO_3$	1540° C.	—	DAY, ALLEN, SHEPHERD en WHITE	$n_1 = 1.609$; $n_2 = 1.650$
Ca_2SiO_4	2130° C	3.27	id.	$n_1 = 1.714$; $n_2 = 1.720$; $n_3 = 1.737$
$SrSiO_3$	1578° ± 1° C.	3.652	JAEGER en VAN KLOOSTER	$n_1 = 1.620$; $n_2 = 1.590$
Sr_2SiO_4	>1750° C.	—	id.	—
$BaSiO_3$	1604° ± 0.°5 C.	4.435	id.	$n_1 = 1.670$; $n_2 = 1.667$
Ba_2SiO_4	>1750° C.	—	id.	—
$ZnSiO_3$	1437° ± 1° C.	3.52	id.	$n_1 = 1.623$; $n_2 = 1.616$
Zn_2SiO_4	1509°.5 ± 0.°5 C.	—	Id.	$n_1 = 1.719$; $n_2 = 1.697$
$CdSiO$	1242° ± 0.°5 C.	4.928	id.	Beide grooter dan 1.739
Cd_2SiO_4	1252° tot 1243° ± 1° C.	—	id.	Beide grooter dan 1.739
$MnSiO_3$	1273° ± 1° C.	3.716	id.	$n_1 = 1.739$; $n_2 = 1.733$
Mn_2SiO_4 (als *tephroiet*)	1290° tot 1300° C.	4.044	id.	Beide grooter dan 1.739
$CaMg(SiO_3)_2$	1391° C.	3.275	ALLEN en WHITE	$n_1 = 1.664$; $n_2 = 1.671$; $n_3 = 1.694$

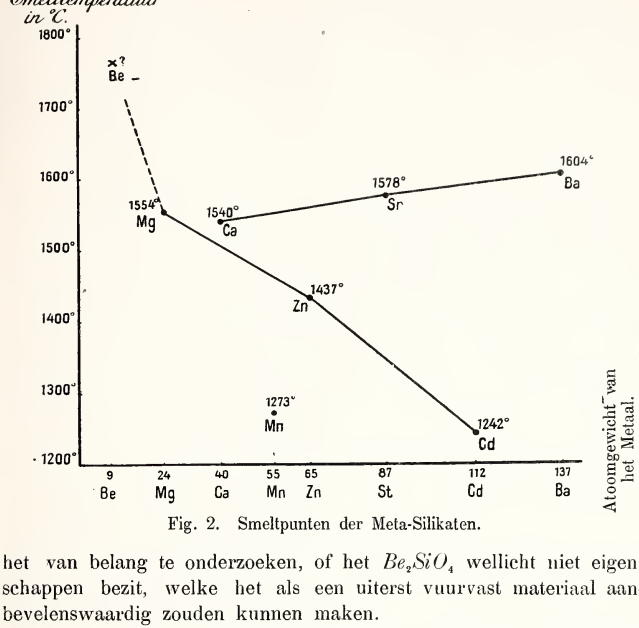


Fig. 2. Smeltpunten der Meta-Silikaten.

het van belang te onderzoeken, of het Be_2SiO_4 wellicht niet eigenschappen bezit, welke het als een uiterst vuurvast materiaal aanbevelenswaardig zouden kunnen maken.

Laboratorium voor Anorganische en Fysische Chemie der Rijks-Universiteit.

Groningen, Oktober 1915.

Scheikunde. — De Heer v. d. Waals biedt een mededeeling aan van de Heeren A. Smits, G. Meyer en R. Ph. Beck: *„Over den zwarten Fosfor."*

(Mede aangeboden door den Heer P. Zeeman).

1. *Inleiding.*

Door Bridgman [1]) werd het vorig jaar behalve een tweede modificatie van den witten P nog een zwarte vorm verkregen door witten P bij 200° onder een druk te brengen van 12000 tot 13000 K.G. per c.m².

[1]) Journ. Amer. Chem Soc. **36**, 1344 (1914).

De violette fosfor [1]) zette zich onder dezelfde omstandigheden echter niet in den zwarten om.

Dat men hier te doen had met een nieuwe modificatie werd waarschijnlijk, ten eerste door het hooge spec. gew. van de stof n.l. 2,69, terwijl het spec. gew. van den violetten fosfor volgens onze metingen varieert tusschen 2,21 en 2,34 en ten tweede, doordat de zwarte P electrisch geleidingsvermogen bezit, terwijl de violette P een isolator voor electriciteit is.

Om de plaats van den zwarten P ten opzichte van den violetten toestand van den fosfor vast te stellen, bepaalde BRIDGMAN de dampspanning bij een paar temperaturen, volgens een methode van HITTORF [2]), die hierop neerkomt, dat een kleine gewogen hoeveelheid fosforus in een luchtledig gepompt en daarna toegesmolten vat van bekenden inhoud op een bepaalde temperatuur wordt verhit, tot dat de ruimte met den t. o. v. den vasten fosfor verzadigden damp is gevuld. Daarop wordt het vat snel uit het bad van konstante temperatuur genomen en aan de lucht afgekoeld. De damp kondenseert onder deze omstandigheden tot witten fosfor, dien men dan kan bepalen door den inhoud van het vat met CS_2 te behandelen en den witten fosfor of de resteerende hoeveelheid van den oorspronkelijken vorm te wegen. Tot de dampspanning geraakt men dan door een aanname te doen omtrent de grootte van het fosfor-molecuul in de gasphase bij de onderzoekingstemperatuur, en bij een druk gelijk aan dien van den verzadigden damp. Op grond van de onderzoekingen van STOCK, GIBSON en STAMM [3]) nam BRIDGMAN aan P_4.

Violette en zwarte fosfor werden op deze wijze onderzocht bij de kooktemperatuur van kwik en van zwavel met het volgende resultaat:

Temperatuur	Zwarte P dampspanning in cm. Hg.	Violette P dampspanning in cm. Hg.
357.1°	2.3	5.2
443.7	—	73.2
445.2	58.5	—

Uit deze tabel volgt dus, dat de dampspanning van den zwarten P lager werd gevonden dan die van den violetten.

[1]) BRIDGMAN schrijft *rooden* fosfor, doch daar hier is bedoeld fosfor, die zich ten naaste bij in innerlijk evenwicht bevindt schrijven wij violetten fosfor.

[2]) Pogg. Ann. **126**, 193 (1865).

[3]) Ber. **45** 3527 (1912).

Zooals BRIDGMAN zegt, zou men uit deze uitkomsten willen afleiden, dat de zwarte fosfor de stabiele modificatie is, doch het was hem niet mogelijk deze conclusie op andere wijze te bevestigen. Zoo verhitte hij o.a. een luchtledige ruimte, waarin zich een schaaltje met zwarten en een schaaltje met violetten fosfor bevond, gedurende 6 uur op 445°. Wanneer de zwarte P inderdaad de stabiele, de violette P de metastabiele modificatie was, zou het gewicht van den zwarten P ten koste van dat van den violetten moeten toenemen. Inplaats van een gewichtsvermeerdering van den zwarten P werd een uiterst kleine gewichtsvermindering geconstateerd.

Verder verhitte hij violetten en zwarten P te zamen in een luchtledig gepompte glazen buis gedurende 20 minuten op ongeveer 620°. De violette P smolt, de zwarte P echter niet. Wanneer nu de zwarte P de stabiele modificatie was, zou men moeten zien, dat de zwarte P in hoeveelheid toenam ten koste van de gesmolten violette modificatie; dit gebeurde echter niet!

2. *De zwarte fosfor is onder den dampdruk een metastabiele toestand.*

Toen deze verhandeling van BRIDGMAN verscheen was de dampspanningslijn van den violetten P reeds bepaald en nu was het zéér merkwaardig dat, zooals met nadruk werd medegedeeld, door SMITS en BOKHORST [1]) na verdamping van den violetten P in vacuo bij 360° een stof verkregen werd, die bij 445°, zooals uit de kromme No. 75 volgt, een dampspanning van rond 0,64 atmosferen bezat, terwijl BRIDGMAN vond, dat de zwarte P bij diezelfde temperatuur een dampspanning van 58.5 cm. Hg, of 0,77 atm. vertoonde.

Hieruit bleek dus, dat deze stof door SMITS en BOKHORST verkregen, een kleinere dampspanning bezat dan de zwarte P van BRIDGMAN.

Nu werd verder door SMITS en BOKHORST uitgemaakt, dat de stof met die abnormaal lage dampspanning, een, door de genoemde verdamping, sterk verstoorde toestand van den violetten fosfor was, en dat na verhitting van deze stof op 410° in contact met 1,5% jodium, het innerlijke evenwicht zich weer had ingesteld, en de stof weer den normalen dampdruk had verkregen.

Uit deze proeven volgde reeds met zekerheid, dat de zwarte fosfor van BRIDGMAN, *onder den dampdruk althans, niet de stabiele modificatie kon zijn.*

3. *Dampspanningsbepalingen.*

Het scheen echter zéér gewenscht dezen nieuwen vorm van den fosfor nader te onderzoeken, waarom dan ook aan den Heer BRIDGMAN het

[1]) Versl. Kon. Akad. **23**, 930 (1915).

verzoek werd gericht een kleine hoeveelheid van zijn zwarten fosfor te mogen ontvangen, waaraan met groote bereidwilligheid werd voldaan.

Daar de zwarte fosfor koolstof bevatte was ons eerste werk het verwijderen van deze kool, hetgeen door fijnwrijven en daaropvolgend slibben met water werd bereikt [1]). Vervolgens werd de zwarte fosfor in een Soxhlet-apparaat met CS_2 geëxtraheerd, daarop met alcohol, vervolgens met een waterige oplossing van ammoniak gewasschen, en ten slotte in het vacuum boven P_2O_5 gedroogd.

Van het zoo verkregen product werd bij toepassing van dezelfde methode, volgens welke de dampspanning van den violetten fosfor was bepaald, de dampdruk gemeten, waarbij echter bleek, dat de hier beschreven zuivering geheel ouvoldoende was om uit den zwarten fosfor de petroleumaether te verwijderen, welke stof door Bridgman als persvloeistof was gebruikt.

Het bleek n.l., dat reeds bij 300° C. een gas ontweek, waardoor de druk binnen een half uur 2 atmosferen hooger was geworden dan de dampspanning van den violetten fosfor bij deze temperatuur.

Om nu de in den zwarten fosfor blijkbaar opgeloste petroleumaether zooveel mogelijk te verwijderen, werd de stof gebracht in een vat van den vorm, zooals in Fig. aangegeven.

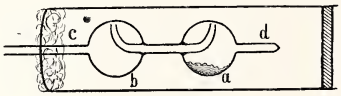


Fig. 1.

In den bol *a* werd de zwarte fosfor gebracht, waarna buis *d* werd dichtgesmolten. Daarop werd de buis *c* met de Gaedepomp verbonden, en het toestel luchtledig gepompt. Vervolgens werd het apparaatje in een luchtbad geplaatst, waarvan de temperatuur langzaam tot ± 260° C. werd opgevoerd. Dit opwarmen moest langzaam geschieden, daar anders door de snelle gasontwikkeling de fijngewreven zwarte fosfor grootendeels zou verstuiven, en in de pomp terecht komen. Door het toestelletje in te richten, zooals hier is aangegeven, werd verkregen, dat wanneer eenige verstuiving plaats greep, de uit den bol *a* weggevoerde fosfor in den bol *b* terecht kwam en daar bleef.

Het eerste preparaat werd een dag lang op de hier aangegeven wijze tot 260° C. verhit, waarbij natuurlijk een deel verdampte en

[1]) De zoo verkregen zwarte fosfor smolt zonder eenig residu tot een kleurlooze vloeistof.

zich in den vorm van witten fosfor afzette in dat deel van de buis *c*, dat zich buiten het luchtbad bevond.

Na deze verhitting werd de fosfor nogmaals op de hierboven beschreven wijze geëxtraheerd en ten slotte gedroogd, waarna weer tot de dampspanningsbepaling kon worden overgegaan.

Daar genoemde verdamping een verstoring van het innerlijk evenwicht van den zwarten fosfor moet bewerken, was de methode van onderzoek nu deze, dat wij direct verhitten tot een dusdanig hooge temperatuur, dat wij, op grond van het onderzoek van den violetten fosfor, binnen betrekkelijk korten tijd instelling van het innerlijk evenwicht konden verwachten.

Het resultaat was het volgende:

Temperatuur	Dampspanning in atmosferen	
	Zwarte P	Violette P
566°	28.7 (konstant)	28 [1])
580	38.8 (stijgend)	36

Hieruit volgt dus, dat de dampspanning van den zwarten P bij 566°, op 0.7 atm. na, met die van den violetten klopte, doch het preparaat was nog niet voldoende van vluchtige petroleumresten gezuiverd, want bij hoogere temperatuur trad weer duidelijk gasontwikkeling op, waardoor de druk bij 580° niet meer konstant was, maar voortdurend steeg, en bij de laatste aflezing reeds 2.8 atmosfeer hooger was dan die van den violetten P. Een correctie voor den druk kon niet worden aangebracht, daar de toestel sprong, zoodat de druk van den gasrest bij lagere temperatuur niet kon worden bepaald.

Om de petroleumresten vollediger uit te drijven werd een andere hoeveelheid zwarte fosfor gedurende drie dagen op de beschreven wijze op 300° verhit en daarna weer, evenals het vorige preparaat, gezuiverd en gedroogd.

De dampspanningsbepaling van dit preparaat gaf het volgende resultaat:

Temperatuur	Dampspanning in atmosferen	
	Zwarte P	Violette P
515°	8.5 (stijgend)	10.5
552	21.8 (konstant)	21.0

[1]) Uit de dampspanningslijn van den violetten fosfor afgelezen.

Bij 515° was de druk na een verhittingstijd van ± 30 minuten nog stijgend, doordat vermoedelijk het innerlijk evenwicht nog niet was ingesteld. Bij 552° was de druk echter spoedig konstant, zoodat deze nauwkeurig kon worden afgelezen.

Na deze aflezing werd de toestel afgekoeld om na te gaan hoe groot de druk van den gasrest was bij de gewone temperatuur. Wij waren er n.l. van overtuigd, dat ook thans nog gassen waren ontweken, en wilden nu daarvoor een correctie aanbrengen. Bij de gewone temperatuur bleek inderdaad nog een druk van 30 cm. Hg aanwezig te zijn, hetgeen bij 552° overeenkomt met een druk van 1.1 Atm. Korrigeeren wij de dampspanning bij 552° met dezen druk, dan wordt de dampspanning van den zwarten fosfor, bij 552°, 20.7 atm., terwijl de dampdruk van den violetten 21.0 atm. bedroeg.

Bij de hier vermelde proeven hebben wij dus getracht de vluchtige petroleumresten uit den zwarten fosfor te verdrijven door de stof in het luchtledig bij 260 resp. 300° te verdampen. Bij deze zuiveringsmethode konden wij natuurlijk moeilijk tot hoogere temperaturen gaan dan 300°, omdat anders een te groot verlies door verdamping zou plaats grijpen.

Daar het echter voor een meer volledige verwijdering der petroleumresten wellicht noodig was tot hoogere temperaturen te verhitten, werd tenslotte overgegaan tot de volgende proef.

In een dikwandige buis van moeilijk smeltbaar glas werd zwarte fosfor gebracht; de buis werd daarop luchtledig gepompt en dichtgesmolten. Vervolgens werd de buis opgehangen in een bad van gesmolten KNO_3—$NaNO_2$, welk bad tot 550° werd verhit.

Nadat deze verhitting een half uur was voortgezet werd de buis met fosfor uit het bad genomen, waarbij zich uit den damp witte fosfor neersloeg. Na afkoeling werd de buis onder CS_2 geopend en de massa als gewoonlijk met CS_2 en ammonia geëxtraheerd enz.

Dit preparaat, waarvan wij een gunstig resultaat verwachtten, gaf bij de bepaling van de dampspanning het volgende:

Temperatuur	Dampspanning in atmosferen	
	Zwarte P	Violette P
515°	8.5 (stijgend)	10.5
553	19.3 (stijgend)	21.5
567	28.6 (konst.)	28.5

Bij de temperaturen 515° en 553° was blijkbaar het innerlijk

evenwicht nog niet ingesteld, terwijl dit bij 567° wel het geval was.

Er werd daarom vermoed, dat nu bij een hoogere temperatuur eveneens een konstante dampspanning zou waargenomen worden, doch toen de temperatuur op 578° werd gebracht greep vrij plotseling een abnormale en voortdurende druktoename plaats, zoodat een verdere bepaling onmogelijk werd. Toen de proef werd geëindigd bedroeg de druk reeds 39,5 atm., terwijl de dampspanning van den violetten fosfor bij dezelfde temperatuur 35 atmosferen bedraagt.

Na afkoeling tot de kamertemperatuur (17°) bleek nog een druk van 20 cm. Hg aanwezig te zijn. Deze druk komt overeen met 0,77 atm. bij 578°, zoodat de gecorrigeerde en nog steeds stijgende druk op het oogenblik waarop de proef werd geëindigd 38,7 atm. bedroeg en dus 3,7 atm. hooger was dan de dampspanning van den violetten fosfor. Deze abnormaal hooge druk is ongetwijfeld hierdoor veroorzaakt, dat bij de langdurige verhitting, boven 567°, de gasvormige producten der petroleumresten zijn ontleed. Bij afkoeling tot de kamertemperatuur schijnt het gedissocieerde gasmengsel weer gedeeltelijk in den fosfor op te lossen of tot een vloeistofdruppeltje te worden verdicht, waardoor de gasdruk bij de gewone temperatuur ons dan niet meer in staat stelt een korrektie voor den waargenomen druk bij hooge temperatuur aan te brengen.

Uit de hier vermelde dampspanningsbepalingen volgt nu, dat, wanneer men van den zwarten fosfor uitgaat bij temperaturen, waarbij het innerlijk evenwicht zich snel instelt, 550°—570°, een dampspanning wordt waargenomen gelijk aan die van den violetten fosfor.

Men zou misschien nog kunnen meenen, dat het niet geheel is uitgesloten, dat de dampspanningen van de zwarte modificatie bij temperaturen beneden ± 560° inderdaad onder de dampspanningslijn van den violetten fosfor liggen, en bij hoogere temperaturen er boven. Dan zouden de twee dampspanningslijnen elkaar dus snijden, en dan zou deze snijding een overgangspunt tusschen den zwarten en violetten fosfor beteekenen. Een nadere beschouwing doet ons echter de onjuistheid van deze onderstelling duidelijk inzien.

Wij moeten daartoe nog eens terugkomen op het feit, dat het Smits en Bokhorst is gelukt den violetten fosfor zoodanig te verstoren, dat een dampspanningslijn werd verkregen, waaruit volgde, dat de dampspanning van dezen *verstoorden toestand* van den *violetten* fosfor *kleiner* was dan die van den *zwarten*. Na behandeling met jodium bij 410°, dus nog beneden het onderstelde overgangspunt, herstelde de violette fosfor zich weer geheel, zoodat de dampspanning weer volkomen normaal werd. Deze normale druk bedroeg bij 445° ruim 2 atmosferen, zoodat de druk gestegen was van een waarde *beneden* de

dampspanning van den *zwarten* fosfor tot een druk *ver boven* dien druk.

Wanneer de zooeven onderstelde snijding inderdaad bestond zou de zwarte fosfor beneden ± 560 stabiel zijn, en dan zou het *onmogelijk* zijn, dat een toestand, die aanvangt met een dampspanning *kleiner* dan die van den *stabielen* toestand, door een katalysator bij temperaturen *beneden* het overgangspunt overgevoerd werd in een anderen toestand met een *hoogeren* druk dan de stabiele.

De hier onderstelde snijding bestaat daarom zeker niet, en de abnormaal hooge drukkingen boven 570° moeten ongetwijfeld daaraan worden toegeschreven, dat de zwarte fosfor niet voldoende van de opgeloste petroleumresten gezuiverd is kunnen worden.

De verdamping in het luchtledig gedurende drie dagen bij 260° heeft nog het best voldaan.

Het algemeen resultaat is dus dit, dat beneden 550° een zéér langzame drukstijging werd waargenomen, die stellig het gevolg is van een innerlijke transformatie, evenals dit bij den verstoorden *violetten* fosfor werd waargenomen. Een weinig boven 550° werd de druk meestal vrij spoedig konstant *en juist die konstante druk stemde vrijwel met den druk van den violetten fosfor overeen!* Boven 570° trad dan weer drukstijging op, die zéér aanmerkelijk kon zijn (4,5 atm. bij de laatste proef).

Dat de druk bij ± 550° spoedig konstant wordt, bewijst, dat bij deze temperatuur het innerlijk en het heterogene evenwicht zich snel instellen, zooals dit reeds vroeger bij het onderzoek van den violetten fosfor is gebleken.

Wanneer dus bij nog hoogere temperatuur een drukstijging optreedt moet dit een andere oorzaak hebben. Het ligt voor de hand wat deze oorzaak is. De meest gezuiverde fosfor bevatte nog altijd geringe hoeveelheden vluchtige petroleumresten. De hoeveelheid hiervan was echter betrekkelijk gering, zoodat de druk in de omgeving van 550° vermoedelijk hoogstens 1 atmosfeer te hoog is uitgevallen. Deze vluchtige petroleumresten schijnen echter bij hoogere temperatuur boven 570° een ontleding te ondergaan, en aan deze ontleding schrijven wij de waargenomen voortdurende drukstijging bij deze hoogere temperaturen toe.

De hier vermelde proeven leiden dus tot de conclusie, dat wanneer men zwarten fosfor onderzoekt *bij temperaturen, waar het innerlijk evenwicht zich snel instelt* men een dampspanning vindt gelijk aan die van den violetten fosfor, *zoodat hieruit volgt, dat bij die temperaturen de zwarte fosfor zich in den violetten omzet.*

Deze conclusie wordt volkomen bevestigd door de hier volgende smeltpuntsbepalingen onder den dampdruk.

4. *Bepaling der tripelpunts-temperatuur van den zwarten fosfor.*

Om de temperatuur van het smeltpunt onder den dampdruk te bepalen, hebben wij de volgende proef genomen. Drie buisjes van dikwandig moeilijk smeltbaar glas werden met drie verschillende vullingen voorzien, buisje *a* werd voor $^3/_4$ gevuld met het zuiverste praeparaat zwarten fosfor; het buisje *b* met denzelfden zwarten fosfor + 1 % jodium, en buisje *c* met violetten fosfor + 1 % jodium.

Deze drie buisjes werden met koperdraad aan elkaar bevestigd, en zoodanig opgehangen, dat zij gezamenlijk in schommelende beweging konden worden gebracht. Ter verzwaring werd onder aan deze ophang-inrichting nog een koperen staaf bevestigd van de lengte der glazen buisjes.

Deze inrichting werd nu in een bad van een gesmolten mengsel van $KNO_3 + NaNO_3$ van ± 200° gebracht, waarin een roerder was geplaatst, die een gelijkmatige temperatuur bewerkte.

Fig. 2.

Nadat in het bad een geijkt thermoëlement was geplaatst, dat op de gebruikelijke wijze in een van de takken van een *Wheatstonesche* brug was geschakeld, werd het nitraat-bad *langzaam* op hoogere temperatuur gebracht.

Bij voorloopige proeven was gebleken, dat, wanneer men zwarten fosfor *snel* opwarmt, deze stof pas begint te smelten bij een temperatuur 5° à 10° *boven* de tripelpunts-temperatuur van den violetten fosfor.

Daar nu werd vermoed, dat onder die omstandigheden de opwarmingssnelheid te groot was om een instelling van het innerlijk evenwicht te verkrijgen, werd bij de hier vermelde definitieve proef langzaam opgewarmd, en het bad een half uur lang op ± 580° gehouden.

Daarna lieten wij de temperatuur *uiterst langzaam* verder stijgen.

Wij namen toen waar, dat in het buisje *b*, met zwarten fosfor + jodium, het eerst smelting optrad n.l. bij ± 588°, terwijl in het buisje *c*, gevuld met violetten fosfor met jodium, bij 589.5° smelting werd waargenomen. In het buisje *a*, waarin zich zwarte fosfor zonder jodium bevond, trad de smelting echter eerst bij 598° op.

Toen dit was geconstateerd, werd het bad zoo spoedig mogelijk weer op 589.5° gebracht. De zwarte fosfor in buisje *a* was toen nog slechts voor ± $^1/_4$ gesmolten. Het doel was na te gaan of de zwarte fosfor, zonder jodium, *bij langdurige verhitting* bij *dezelfde* temperatuur volledige smelting zou vertoonen, als de zwarte fosfor + een spoor jodium. Deze proef leerde, dat dit inderdaad het geval was, en dat na ± een half uur verhitting op 589.5°, de zwarte

fosfor volledig was gesmolten tot een kleurlooze vloeistof. Deze proef werd nog éénmaal herhaald met hetzelfde resultaat.

Het hier beschreven onderzoek leverde dus het resultaat op, dat de stof waarin de zwarte fosfor na verhitting is overgegaan zeker *niet hooger* smelt dan de violette fosfor, zoodat hiermede het bewijs geleverd is, dat de violette fosfor, zooals te verwachten was, zich hier als de stabiele modificatie doet kennen

Het iets lager smelten van den zwarten fosfor, die met 0.1 % jodium was gemengd, is ongetwijfeld toe te schrijven aan de geringe verontreiniging, die niettegenstaande onze ver doorgevoerde zuivering nog steeds achter blijft.

Met het voorgaande is dus bewezen, dat de zwarte fosfor onder den dampdruk zeker niet stabiel is. Ware dit wel het geval, dan had de zwarte fosfor, ook na langdurige verhitting, een smeltpunt moeten geven boven 589.5°.

Thans werd, uitgaande van zwarten fosfor, hetzelfde smeltpunt gevonden als voor den violetten. Nu mag, zooals trouwens uit de dampspanningsbepalingen blijkt, hier natuurlijk niet uit worden geconcludeerd, dat beide toestanden hetzelfde smeltpunt bezitten. Onze opvatting is deze, dat de zwarte fosfor onder den dampdruk een metastabiele toestand is, die bij hoogere temperatuur in de stabiele modificatie, den violetten fosfor overgaat.

§ 5. *Verklaring van het gedrag van den zwarten fosfor.*

Het is nu de vraag, hoe zich dan het verschijnsel laat verklaren, dat de zwarte fosfor een begin-dampspanning vertoont lager dan die van de unaire violette modificatie. Het lijkt absurd, dat een metastabiele toestand van een element of een verbinding een lagere dampspanning kan bezitten dan de stabiele, en dit zou dan ook inderdaad onmogelijk zijn, wanneer wij met een stof te doen hadden uit één molecuul- of atoomsoort opgebouwd, doch wanneer een element of een verbinding komplex is, dan kan dit zeer goed, doch dan alleen bij een *buiten* innerlijk evenwicht verkeerenden metastabielen toestand.

Om dit duidelijk te maken zullen wij ons voorstellen, dat het stelsel fosfor uit twee molecuulsoorten is opgebouwd α en β, en dat de P,X-doorsnede van het pseudostelsel bij een temperatuur van 200° een gedaante heeft als fig. 3 aangeeft.

Het innerlijk evenwicht in den damp bij verschillende drukkingen wordt aangegeven door de lijn $G_{u_0}\,G_u$.

Bij G_u ontmoet deze lijn de lijn Gb van het pseudobinaire stelsel, d. w. z. de lijn, die de dampen aangeeft, welke met de mengkristalphasen bS_{β_M} kunnen koëxisteeren.

Bij unair gedrag zal zich bij G_u dus vaste violette fosfor S_u uit den damp afzetten, en bij volumverkleining zal deze omzetting doorgaan, totdat alles in vasten violetten fosfor is overgegaan.

Gaan we nu verder samendrukken, dan verplaatst het innerlijk evenwicht zich in den vasten violetten fosfor langs de lijn $S_u S'_u$.

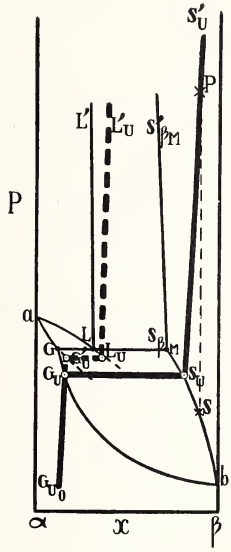


Fig. 3.

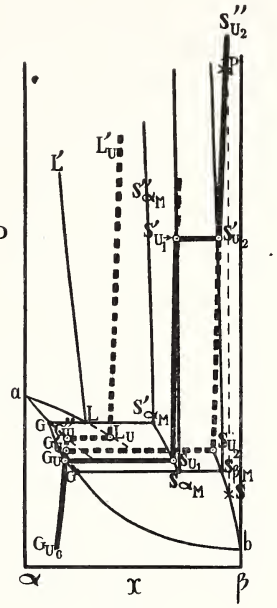


Fig. 4.

Laten wij ons nu voorstellen, dat het punt P overeenkomt, zooals bij de proef van Dr. Bridgman, met een druk van 12000 K.G. Dit punt is dan bereikt, doordat de vloeistofphase L'_u onder denzelfden druk zich heeft omgezet in P. Stel nu, dat de druk snel tot 1 atmosfeer wordt verminderd, dan is het duidelijk, dat het innerlijk evenwicht zich niet overeenkomstig den druk zal kunnen wijzigen, en men krijgt dan een fixatie van een toestand, die bij een hoogeren druk met een innerlijk evenwicht overeenkwam. Het is duidelijk, dat wij dus een vaste stof zullen krijgen, die meer van den β-pseudokomponent bevat dan met het innerlijk evenwicht overeenkomt, en dit brengt met zich mede een kleinere dampspanning.

Onderzoekt men nu deze stof, dan zal bij lagere temperatuur een dampspanning worden gevonden, die beneden die van den unairen stabielen toestand ligt. Verhitten wij echter tot temperaturen, waarbij het innerlijk evenwicht zich met merkbare snelheid gaat instellen, dan zal de dampspanning stijgen en gelijk worden aan die van den stabielen unairen toestand.

Nu is echter ook nog een ander geval mogelijk.

Het is mogelijk en zelfs waarschijnlijk, dat de zwarte fosfor niet een toestand is, waarin de violette fosfor bij hoogeren druk langs kontinuen weg overgaat, maar een nieuwe modificatie, die bij hoogeren druk stabiel is.

Zoo dit inderdaad het geval is, zal de zwarte fosfor zijn ontstaan te danken hebben aan een molecuulsoort, waarmede in onze voorstelling Fig. 3 geen rekening is gehouden. Om echter de voorstelling zoo eenvoudig mogelijk te houden zullen wij aannemen, dat de P,X-doorsnede bij 200° door Fig. 4 wordt aangegeven.

Bij unair gedrag zet zich nu, bij voluumverkleining, uit den damp G_u S_{u_1} af. De lijn $S_{u_1} S'_{u_1}$ geeft aan de verandering van het innerlijk evenwicht met den druk in de vaste unaire phase.

In het punt S'_{u_1} ontmoet deze lijn het gebied, waar in het pseudobinaire stelsel ontmenging optreedt, tengevolge waarvan bij unair gedrag bij verdere voluumverkleining de vaste phase S'_{u_1} zich omzet in S'_{u_2}. Hier treedt dus een overgangspunt op en bij hoogere drukkingen verplaatst het innerlijke evenwicht, in de nieuwe unaire phase, zich langs de lijn $S'_{u_2} S''_{u_2}$.

Stel nu dat de mengkristallen S_{z_M} violet en S_{β_M} zwart zijn, dan is hier dus aangenomen een overgangspunt tusschen violetten en zwarten fosfor. Stel dat dit overgangspunt bij de onderstelde temperatuur bij b.v. 10000 atmosferen ligt, dan is de zwarte fosfor dus metastabiel onder den dampdruk.

Nu is het unaire evenwicht tusschen zwarten fosfor en damp in fig. 4 aangegeven door de punten G'_u en S_{u_2}, terwijl het overeenkomstige evenwicht voor den violetten fosfor aangeduid wordt door de punten G_u en S_{u_1}, waaruit dus blijkt, dat de dampspanning van den metastabielen zwarten fosfor grooter is dan die van den stabielen violetten.

Deze voorstelling kan ons dus, zonder meer, nog geen verklaring geven van het feit, dat de zwarte fosfor, *zooals wij dezen in handen krijgen*, aanvankelijk een dampspanning bezit kleiner dan de violette [1]).

[1]) Dit volgt voornamelijk uit de dampspanningsbepaling van Bridgman. Door onze verdampingsproeven moest het innerlijk evenwicht worden verschoven in de richting van een kleinere dampspanning.

Om dit gedrag te verklaren moeten wij weer, evenals bij onze bespreking van fig. 3, tot de conclusie komen, dat de zwarte fosfor uit den toestand P onder lageren druk komende, de lijn van het innerlijk evenwicht niet heeft kunnen volgen, waardoor bij den gewonen druk een metastabiele mengkristalphase S is ontstaan, die een kleinere dampspanning bezit dan de violette modificatie, tengevolge van haar grooter gehalte aan den minder vluchtigen komponent.

Hoe het dus ook zij, of de zwarte fosfor van Dr. BRIDGMAN een nieuwe modificatie is of niet, voor de verklaring van den abnormaal lagen dampdruk moeten wij eene stabiliseering aannemen van een toestand, die bij zéér hoogen druk een toestand van innerlijk evenwicht was, zoodat de verschijnselen, ook bij den zwarten fosfor waargenomen, een belangrijken steun leveren voor de theorie der allotropie.

6. *Nieuwe onderzoekingen van* Dr. BRIDGMAN [1]).

De zwarte fosfor is hoogst waarschijnlijk een nieuwe *fosfor*-modificatie.

Naar aanleiding van een correspondentie tusschen Dr. BRIDGMAN en mij heeft laatstgenoemde nog eenige onderzoekingen ondernomen, die zéér belangrijke resultaten hebben opgeleverd, en pleiten voor de opvatting, dat de zwarte fosfor een nieuwe modificatie is, welke alleen bij zéér hoogen druk stabiel optreedt.

Witte fosfor werd bij 200° C. onder toevoeging van een spoortje van den katalysator natrium [2]) tot 4000 K.G. saamgeperst. Het resultaat was, dat de witte fosfor zich totaal transformeerde in „rooden" fosfor, waarvan Dr. BRIDGMAN zegt, dat zij was „distinctly violet in appearance".

We mogen hieruit concludeeren, dat bij 200° C. en bij een druk van 4000 K.G. de violette fosfor de stabiele modificatie is.

Wanneer de vorige proef werd herhaald alleen met dit verschil, dat, in plaats van tot 4000 K.G., tot 12000 K.G. werd saamgeperst, dan ontstond de zwarte fosfor. Het lijkt niet te gewaagd hier uit af te leiden, dat er een overgangspunt tusschen violetten en zwarten fosfor bestaat, en dat dit, bij 200° C., gelegen moet zijn tusschen 4000 en 12000 K.G.

Nu valt het niet te ontkennen, dat deze voorstelling moeilijkheden

[1]) Dr. BRIDGMAN heeft mij verzocht de resultaten van zijn nieuwe onderzoekingen hier mede te deelen, wanneer zij mij van dienst konden zijn, hetgeen inderdaad het geval is.

[2]) Dr. BRIDGMAN vond dat Na hier katalytisch werkt.

met zich mede brengt, hoewel deze niet van dien aard zijn, dat zij bovenstaande voorstelling onaannemelijk maken.

Deze moeilijkheden bestaan hierin, dat alle pogingen, die door Dr. BRIDGMAN aangewend zijn om violetten fosfor in zwarten om te zetten geen resultaat hebben gehad. Violette fosfor werd gemengd met een kleine hoeveelheid jodium en vervolgens bij 200° C. tot een druk van 12500 K.G. saamgeperst, en wel gedurende $5^1/_2$ uur, zonder dat daarbij eenige omzetting in zwarten fosfor had plaats gegrepen.

Verder heeft hij nog deze proef genomen: violette fosfor werd, in contact met witten fosfor, bij 200° C. saamgeperst tot 12500 K.G. in de hoop, dat, wanneer de witte fosfor zich in zwarten fosfor transformeerde, hetzelfde ook met den violetten zou plaats grijpen, doch het resultaat was negatief. De witte fosfor zette zich om in zwarten, doch de violette bleef onveranderd.

Nu is dit, vooral voor degenen, die van den fosfor nooit een bijzondere studie maakten, ongetwijfeld verrassend, en toch is dit resultaat niet in strijd met hetgeen men in den laatsten tijd van den fosfor is te weten gekomen.

Het onderzoek heeft geleerd, dat de innerlijke transformaties in den vasten violetten fosfor eerst bij temperaturen boven 400° C. met merkbare snelheid verloopen, zoodat het niet te verwonderen is, dat bij 200° C. en 12500 K.G. druk de transformatie van violetten in zwarten fosfor, welke toch met een chemische reactie gepaard gaat, niet te realiseeren is, hoewel drukverhooging de reactiesnelheid doet toenemen.

Dat onder dezelfde omstandigheden van temperatuur en druk de witte vloeibare fosfor zich wel omzet in zwarten is niet vreemd, daar het hier de vorming van kernen in een sterk metastabiele *vloeistof* geldt. Dit proces, waaraan een chemische reactie in de vloeistof voorafgaat, kan met groote snelheid plaats hebben, terwijl de omzetting van de vaste violette in de vaste zwarte phase, waarvoor een reactie in de *vaste* phase verloopen moet, niet merkbaar plaats grijpt. De door Dr. BRIDGMAN geconstateerde feiten zijn ongetwijfeld zéér merkwaardig, doch zij strijden niet met hetgeen omtrent den violetten fosfor in den laatsten tijd bekend geworden is.

Wanneer het gelukt den violetten fosfor bij een temperatuur van 400° à 500° aan hoogen druk te onderwerpen, zal de omzetting in zwarten fosfor vermoedelijk te realiseeren zijn, doch een onderzoek bij deze hooge temperatuur brengt vermoedelijk groote bezwaren met zich mede.

Op grond van de onderzoekingen van Dr. BRIDGMAN en die van

ons kan nu schematisch het ons hier interesseerende deel van het P,T-diagram als volgt worden aangegeven :

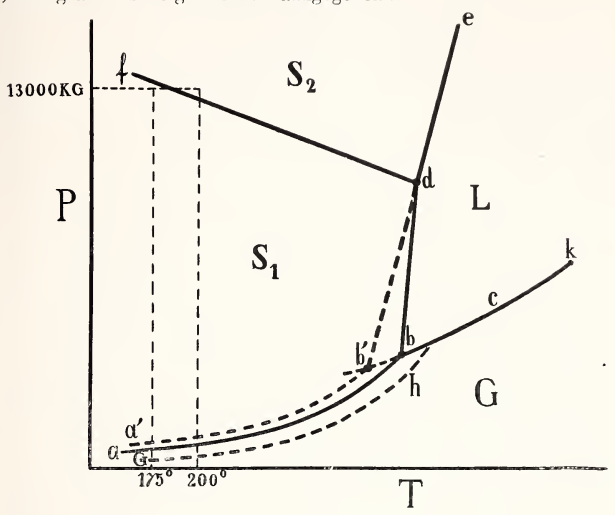


Fig. 5.
S_1 = violette fosfor.
S_2 = zwarte ,,

De lijn df is de overgangslijn van violetten en zwarten P. Omtrent deze lijn laat zich nu dit opmerken : Het gelukte Bridgman niet bij 175° witten fosfor om te zetten in de zwarte modificatie, zelfs bij druk van 13000 K.G. bleef de vorming van den zwarten fosfor uit. Dit feit wijst er vermoedelijk op, dat bij 175° de overgangsdruk hooger ligt dan 13000 K.G. Bij 200° gelukte dit echter wel, en daaruit zou dan volgen, dat bij deze temperatuur de overgangsdruk reeds aanmerkelijk beneden 13000 K.G. ligt.

7. *Schijnbare tegenstrijdigheden.*

De zwarte fosfor, zooals wij dezen in handen krijgen, zou bij snel werken, indien de petroleumresten geheel te verwijderen waren, een dampspanningslijn geven als hier is aangeduid met de stippellijn gh, waaruit direct volgt, dat deze stof pas zal gaan smelten bij een temperatuur boven de tripelpuntstemperatuur van den violetten vorm.

Deze zwarte fosfor is echter een verstoorde, dus buiten innerlijk

evenwicht verkeerende metastabiele toestand. Wanneer zich nu deze toestand, bij een temperatuur iets boven 589.5°, in gesmolten violetten fosfor bevindt, zal er een streven zijn naar een stabieleren toestand, die, *ook zonder dat de stof zich inwendig transformeert*, kan intreden, doordat, *terwijl in de vloeistof innerlijk evenwicht blijft heerschen*, α uit deze vloeistof neerslaat op de vaste phase, of doordat β uit de vaste phase in de vloeistof overgaat. Gebeurt het eerste sneller dan het tweede, dan neemt de vaste stof toe ten koste van de vloeistof, gebeurt het tweede sneller dan het eerste, dan neemt de vloeistof toe ten koste van de vaste stof. In het eerste geval zouden wij dus, bij een voldoende hoeveelheid van de vaste stof, kunnen krijgen de stolling van een stabiele in innerlijk evenwicht verkeerende vloeistof tot een vaste, metastabiele, buiten innerlijk evenwicht verkeerende stof. *Dit zou echter niet strijden tegen de tweede Hoofdwet, omdat de toestand van het stelsel, in zijn geheel genomen, zou zijn overgegaan in een toestand van kleinere metastabiliteit.*

In het tweede geval krijgt men smelting van de vaste phase, en dit is juist hetgeen Dr. Bridgman heeft waargenomen, als bewijs dus, dat het in oplossing gaan van β sneller gaat, dan het neerslaan van α.

Nu zijn hier de inwendige transformaties, die bij genoemde temperatuur in den vasten zwarten fosfor plaats grijpen niet genoemd. Deze innerlijke evenwichtsinstelling leidt tot een smeltpuntsverlaging, zoodat ook dit proces ten slotte tot een smelting van den oorspronkelijk zwarten fosfor leiden zal. Zoolang echter de vaste stof nog bestaat blijft het voorgaande van kracht. Bij dit verschijnsel sluit zich direct een ander aan, dat eveneens in de inleiding is genoemd, en ook door Bridgman werd geconstateerd. Violette en zwarte fosfor werden in dezelfde luchtledige ruimte op 445° verhit. Daar de zwarte P bij die temperatuur een kleinere dampspanning bezit dan de violette, werd verwacht, dat deze zwarte fosfor zou toenemen ten koste van den violetten. Het resultaat was echter, dat de zwarte P in gewicht iets afnam.

Ook hier valt weer op te merken, dat de zwarte P er naar streeft in een stabieleren vorm over te gaan, dit is mogelijk, ook zonder dat inwendige transformaties in de zwarte P plaats grijpen, wanneer slechts, wat hier stellig het geval is, innerlijk evenwicht in den damp bestaat en blijft bestaan.

De zwarte P kan in een minder metastabielen toestand geraken door middel van den damp, die, zooals gezegd, voortdurend in innerlijk evenwicht verkeert, en wel doordat of α uit den damp op den zwarten P neerslaat, of β uit den zwarten P verdampt. Men kan verwachten, dat beide processen plaats grijpen.

Evenals in het zooeven genoemde geval schijnt het laatste de overhand te hebben, en dit moet de verklaring zijn van het feit, dat, zooals Dr. BRIDGMAN vond, de stof met de laagste dampspanning in gewicht afnam.

Natuurlijk zal tijdens de proef in den zwarten P ook een geringe inwendige transformatie hebben plaats gegrepen. Deze transformatie, die weliswaar tot een hoogeren dampdruk leidt, kan het door Dr. BRIDGMAN waargenomen verschijnsel echter alleen hebben verminderd omdat dit alleen kan optreden, wanneer de zwarte P zich in innerlijk evenwicht tracht te stellen met behulp van den damp.

Dat ook het hier besproken verschijnsel niet strijdt met de tweede Hoofdwet is duidelijk, daar de toestand van het stelsel, in zijn geheel genomen, weer een zoodanige verandering ondergaat, dat de metastabiliteit afneemt.

Daar het genoemde proces plaats greep bij konstante temperatuur en konstanten druk n.l. bij den dampdruk van den violetten fosfor zouden wij ook kunnen zeggen, dat, niettegenstaande de stof met de laagste dampspanning verdampte, de totale thermodynamische potentiaal is afgenomen.

Anorg. Chem. Laboratorium
Amsterdam, 26 Nov. 1915 *der Universiteit.*

Scheikunde. — De Heer BÖESEKEN biedt eene mededeeling aan van den Heer P. E. VERKADE: *„Het glutaconzuur."* I.

(Mede aangeboden door den Heer HOLLEMAN).

In een serie van zeer interessante verhandelingen[1]) getiteld: „The Chemistry of the glutaconic acids" heeft J. F. THORPE een vrijwel volledig overzicht gegeven van de eigenaardige struktuur- en isomerieverschijnselen, welke vooral bij de alkyl- en arylderivaten van het glutakonzuur en bij hun anhydrieden, dikarboxy-esters enz. worden aangetroffen.

Korte tijd vóór het verschijnen van de eerste publikatie dezer reeks (in 1911) waren door mij bij een poging *ter bepaling van de hydratatiekonstante van het glutakonzuuranhydried* afwijkingen van het normale verloop van het hydratatieproces gekonstateerd, die toen

[1]) THORPE, Soc. **87**, 1669 (1905) enz.
THORPE en THOLE, ibid. **99**, 2187, 2208 (1911).
THORPE en BLAND, ibid. **101**, 856, 871, 1557, 1739 (1912).
THORPE en WOOD, ibid. **103**, 276, 1579, 1752 (1913); **105**, 282 (1914).

niet konden worden verklaard, doch eerst door de bovengenoemde onderzoekingen van THORPE (volgens welke dit anhydried als 6. hydroxy- α. pyron moet worden opgevat) een zeer eenvoudige verklaring vonden. Er was dus m.a.w. *langs fysies-chemiese weg* een bevestiging geleverd voor THORPE's *langs zuiver chemiese weg* verkregen resultaten.

Het spreekt vanzelf, dat ik vervolgens trachtte ook andere eigenaardigheden dezer zuren door fysies-chemies onderzoek te bevestigen; in het onderstaande wordt met de publikatie der bereikte resultaten een begin gemaakt.

Langs verschillende wegen, die hier niet nader besproken behoeven te worden, heeft THORPE[1]) aangetoond, dat in het glutakonzuurmolekuul:

$$\underset{\alpha}{\text{COOH} - \text{CH}_2 -} \underset{\beta}{\text{CH}} = \underset{\gamma}{\text{CH} -} \text{COOH}$$

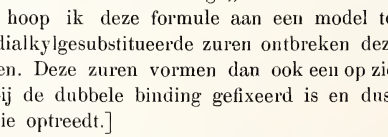
de α- en de γ-positie identiek zijn. Het bleek bv. dat uit het αEt. γ Me. α carbethoxyglutakonaat:

$$(\text{Et OOC})_2 . \text{C Et} - \text{CH} = \text{CMe} - \text{COO Et}$$

zowel als uit α Me . γ Et. α carbethoxyglutakonaat:

$$(\text{Et OOC})_2 . \text{CMe} - \text{CH} = \text{C Et} - \text{COO Et}$$

door zeer voorzichtige hydrolyse (*waarbij omlegging buitengesloten was*) hetzelfde zuur ontstond. Een echte methyleengroep (CH_2—) is in deze zuren niet aanwezig; een der H-atomen dezer groep is *beweeglik* en staat gelijktijdig onder invloed zowel van het α- als van het γ-koolstofatoom, wat het beste als volgt gesymboliseerd wordt:



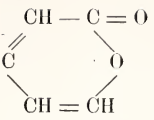
In dit geval is de dubbele binding *„zwevend"*. In een der volgende mededelingen hoop ik deze formule aan een model toe te lichten.

[Bij de $\alpha\alpha$-dialkylgesubstitueerde zuren ontbreken deze beweeglike waterstofatomen. Deze zuren vormen dan ook een op zichzelf staande klasse, waarbij de dubbele binding gefixeerd is en dus een zuivere cis-transisomerie optreedt.]

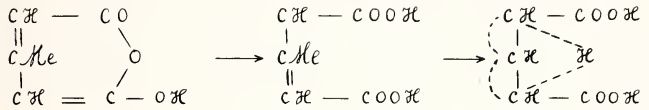
Wordt een tot de „beweeglike klasse" behorend zuur onder bepaalde omstandigheden gedehydrateerd, dan ontstaat een *hydroxyanhydried*, d.i. een derivaat van het α-pyron:

---

[1]) Soc. **87**, 1669 enz.; **99**, 2187,



Wordt nu dit hydroxy-anhydried omgekeerd weer gehydrateerd, dan wordt meestal het oorspronkelike, *normale* zuur weer teruggevormd, b.v.:



Aan de vorming van het normale zuur gaat dus die van een ander, het *labiele* zuur vooraf. In sommige gevallen — waar de waterstofatomen minder beweeglik waren — is het ook gelukt, dit labiele zuur te isoleren, nl. door hydratatie van het hydroxy-anhydried met een overmaat sterke alkali of met verdunde alkali in tegenwoordigheid van *kaseïne* als antikatalysator.

Dit labiele zuur bezit een dubbele binding en moet dus in twee vormen (cis en trans) kunnen worden verkregen; dit is bij het β-fenyl-α Me-glutakonzuur ook inderdaad gelukt,[1]) zodat we van dit zuur tans *drie* isomeren kennen, wat wel de krachtigste steun voor Thorpe's opvattingen is. De andere labiele zuren zijn nog slechts in één vorm bekend; waarschijnlik is dit (met uitzondering van het α-benzyl-β-metylglutakonzuur) steeds de cis-vorm.

Hoe staat het nu met het glutakonzuur zelf met betrekking tot deze teorie?

I. Het glutakonzuur kan worden verkregen door een aantal zeer uiteenlopende syntesen, die hier in 't kort even zullen worden besproken:

A. Metode van Conrad en Guthzeit[2]). Door kondensatie van 2 mol. malonester en 1 mol. chloroform met Na-aethylaat ontstaat de *Na-dikarboxylglutakonzure ester*, welke afgescheiden en verzeept wordt. Bij deze bereidingsmetode sluiten zich direkt aan:

1°. die uit *isoakonietzure ester*[3]) (welke o. a. door onvolledige verzeping der dikarboxylglutakonzure ester ontstaat);

[1]) Soc. **103**, 1579.

[2]) Ann. **222**. 253 (1883); Ber. **15**. 2841 (1882) enz.

[3]) Conrad en Guthzeit: loc. cit.

2°. die uit 6. *aethoxy.* α *pyron.* 3.5. *dikarbonzure ester* [1]) (welke door distillatie der dikarboxyl-ester gevormd wordt) enz.

De smeltpunten der aldus verkregen zuren varieren meest tussen 130° en 134°.

B. Metode van VON PECHMANN-BLAISE [2]) berustend op de verzeping van de glutakonzure ester, ontstaan door azijnzuurafsplitsing uit de *acetyl-β-oxyglutaarzure ester.*

C. Metode van MORGENSTERN en ZERNER [3]). Door verzeping met sterke alkali van het *β-oxyglutaarzure dinitril,* verkregen door inwerking van cyaankalium op dichloorhydrine, ontstond o. a. wat glutakonzuur.

Als smeltpunt wordt hier opgegeven: 129—129°.5.

D. Metode van VON PECHMANN [4]), welke berust op de ontleding van *kumaline-zuur* (d. i. α. pyron. 3. karbonzuur) door koken met bariet.

Het zo verkregen zuur zou smelten bij 132—134°.

E. Metode van BUCHNER [5]). Het zuur ontstaat door verzeping van de dimetylester, ontstaan naast die van *Trans* 1. 2. trimethyleen-dikarbonzuur door stikstofafsplitsing uit de *akryldiazoazijnzure ester* (pyrazolin. 3.5. dikarbonzure ester).

Het zo verkregen zuur smolt bij 137—138°.

Daarnaast komen in de literatuur nog enkele andere, minder belangrijke bereidings- of vormingswijzen voor.

In RICHTER's Lexicon wordt onderscheid gemaakt tussen:

cis-propen. αγ. dikarbonsäure (cis-Glutakonsäure)

en isom-propen. αγ. dikarbonsäure (Glutakonsäure).

De op bovengenoemde synteses betrekking hebbende literatuur-opgaven staan echter willekeurig over deze beide „isomeren" verdeeld, zodat deze onderscheiding geheel waardeloos is.

Een serieus onderzoek naar de eventuele identiteit van al deze soorten glutakonzuur is nooit ingesteld; men heeft er zich steeds mee vergenoegd *deze identiteit uit te spreken* op grond van het steeds vrijwel even hoog gevonden smeltpunt der verschillende zuren [6]). Toch zou een dergelijk onderzoek wel van belang zijn: er zou nl. — gesteld dat de identiteit van alle soorten bleek — vastgesteld zijn, dat er **één** vorm van glutakonzuur was, die boven mogelike andere isomeren door een zeer grote stabiliteit uitmuntte: immers deze vorm ontstond *onder allerlei omstandigheden.* Een dergelijk groot verschil

[1]) GUTHZEIT en DRESSEL: Ber. **22**. 1425 (1889).

[2]) Ann. **261**. 157 (1891): Ber. **24**. 3250 (1891), Bull. (3) **29**. 1013 (1903).

[3]) Sitz. ber. Akad. Wien **119**. 589 (1910).

[4]) Ann. **264**. 301 (1891).

[5]) Ber. **23**. 703 (1890), Ann. **273**. 238 (1893).

[6]) Zie bv. BUCHNER: Ber. **27**. 881 (1894).

in stabiliteit komt bij een stel cis-transisomeren, voor zover mij bekend is, niet voor. Het bewijs voor deze identiteit heb ik dan ook in de eerste plaats trachten te leveren.

Vermeld dient hier te worden, dat PERKIN en TATTERSALL [1]) langs verschillende wegen getracht hebben een tweede isomeer van het glutakonzuur te verkrijgen, doch steeds zonder sukses. Zij verkregen altijd òf het reeds bekende zuur, òf het *trans-trimethyleendikarbonzuur*.

II. De vraag of aan het bekende glutakonzuur de cis- of de trans-formule toekwam, is door BUCHNER [2]) ten gunste der cis-formule beslist en wel op grond van de gemakkelike anhydriedvorming bij koken met acetylchloride. Deze argumentatie is niet afdoende: het is algemeen bekend, dat fumaarzuur door behandeling met acetylchloride [3]), fosforpentoxyde [4]) of -pentachloride [5]) in maleïnezuuranhydried overgaat. Bovendien verloopt de anhydriedvorming in werkelikheid verre van vlot.

Indien aan het glutakonzuur de door THORPE voorgestelde symmetriese bouw toekomt, is het daarentegen te verwachten, dat dit zuur noch alle kenmerkende eigenschappen van een cis-zuur, noch al diegenen van een trans-zuur zal bezitten, doch zich bij reakties of bepaalde eigenschappen, die uitsluitsel kunnen geven over cis- of trans-stand der karboxylgroepen, nu eens als een cis-, dan weer als een trans-zuur zal gedragen.

De juistheid van deze onderstelling heb ik ook voor enkele eigenschappen en reakties kunnen aantonen.

III. Het was à priori mogelik, dat bij dit zuur, waarin we een „zwevende" dubbele binding aannemen, de reduktiesnelheid een andere zou zijn dan bij een zuur met een gewone dubbele binding. Ik heb daarom glutakonzuur en ook *akonietzuur* [6]) (waar we een dergelik beweeglik waterstofatoom aantreffen) gereduceerd volgens de metoden van PAAL, SKITA en WILLSTÄTTER, de snelheid dezer reakties gemeten en vergeleken met die van enkele andere onverzadigde zuren. Inderdaad kwamen hierbij enige eigenaardige verschillen voor de dag.

Of de zo gemeten snelheid een echte *reaktiesnelheid*, dan wel een of andere *diffusiesnelheid* is, doet hier niets ter zake. In het

[1]) Soc. **87**. 361 (1905).

[2]) loc. cit.

[3]) ANSCHUTZ: Ber. **14**. 2792 (1881). PERKIN: Ber. **15**. 1073 (1882).

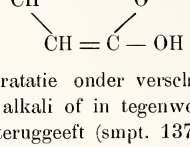
[4]) TANATAR: Journ. Russ. phys. chem. Ges. **22**. 312.

[5]) VOLHARD: Ann. **268**. 255 (1892), **273**. 31 (1893).

[6]) BLAND en THORPE: Soc. **101** 1490 (1912).

laatste geval toch zouden tussen deze beide soorten van dubbele bindingen verschillen in diffusievermogen gekonstateerd zijn. De uitgevoerde reduktieproeven gaven echter ook omtrent deze kwestie enige opheldering; ik zal dus ook op het mechanisme van deze reduktieprocessen nog uitvoerig terugkomen.

IV. Volgens THORPE's onderzoekingen [1]) levert het glutakonzuur een hydroxy-anhydried:



(6. hydroxy α pyron)

dat bij hydratatie onder verschillende omstandigheden — dus ook met sterke alkali of in tegenwoordigheid van kaseïne — hetzelfde zuur weer teruggeeft (smpt. 137°). Het labiele zuur, welks vorming aan die van het normale voorafgaat, is dus zeer onbestendig.

Het was nu echter de vraag, of het bestaan van dit labiele zuur (resp. van de labiele zuren) langs fysies-chemiese weg niet zou kunnen worden aangetoond. Daartoe was het nodig, het verloop van de hydratatie van het hydroxy-anhydried onder allerlei omstandigheden en bij verschillende temperaturen zo nauwkeurig mogelik na te gaan. Ook deze proeven zullen in het onderstaande uitvoerig worden medegedeeld.

Bereiding van glutakonzuur volgens verschillende metodes.

A. Het snelste leidt wel de metode van CONRAD en GUTHZEIT tot het doel; echter is deze duur, daar hij o.a. malonester tot uitgangsprodukt heeft en hoogstens 20% rendement geeft.

De reaktie tussen de Na-malonester en chloroform had geheel plaats volgens het voorschrift van CONRAD en GUTHZEIT; alleen kunnen bij voldoende voorzorgsmaatregelen veel grotere hoeveelheden (tot b.v. 100 gram Na) tegelijk worden verwerkt. De opbrengst aan uit absolute alkohol ongekristalliseerde Na-dikarboxylglutakonzure ester is slecht (40—42% der teorie), doch kan, zoals COUTELLE [2]) in een zeer uitvoerig onderzoek heeft aangetoond, niet worden verbeterd.

Met verdund azijnzuur werd uit deze Na-verbinding de ester in vrijheid gesteld. De verzeping van deze dikarboxylglutakonzure ester

[1]) Soc. **101**. 863 (1912).
[2]) J. pr. (2) **73**. 49 (1906).

tot glutakonzuur is uitvoerig door GUTHZEIT en BOLAM [1]) bestudeerd. Deze vonden, dat een verzeping der ester met alkaliën zeer slechte resultaten gaf, daar een aanzienlik deel tot malonzuur en mierenzuur uiteenviel; daarentegen verliep de verzeping met zoutzuur vrij vlot. Deze heb ik als volgt uitgevoerd:

Porties van 30 gram der ester werden met het drievoudige volume 10%-ig zoutzuur en ½ volume alkohol in een kolf met ingeslepen koeler op de wieg van MONTAGNE [2]) gekookt, tot de koolzuurontwikkeling afgelopen was, wat ongeveer 7 uur duurde.

Volgens GUTHZEIT en BOLAM moet men het reaktiemengsel nu zover indampen, tot zich in de warmte reeds een kristalhuid vormt; soms gelukt dit inderdaad, doch meestal blijft de kristallisatie uit en krijgt men een taaie stroop, die grotendeels uit β-oxyglutaarzuur bestaat, welk zuur door wateraanlegging aan het glutakonzuur gevormd is. De beste weg is dan ook de volgende:

Men neutraliseert de vloeistof met natron, schudt met aeter door, zuurt daarna weer met zwavelzuur aan en extraheert vervolgens kontinu met aeter. Na droging met chloorcalcium wordt de aeteriese oplossing met benzol vermengd en verder aan zichzelf overgelaten. Door verdamping der aeter verkrijgt men bijna wit, reeds boven 130° smeltend glutakonzuur in een opbrengst van 50% der teoretiese.

Het *ruwe* zuur werd met bariet getitreerd:

0.1749 gram vereisten	26.55 cc.	$Ba(OH)_2$	0.1009 n.	M.	130.6
0.1468 „ „	22.77 „	„	0.1009 „	M.	130.7
			Teorie	M.	130.05.

De zuivering van het zuur had plaats door omkristallisatie uit aeter-benzol of door precipitatie der aeteriese oplossing met petroleumaeter. Het door TUTIN [3]) aanbevolen aetylacetaat is minder geschikt, daar het glutakonzuur hierin nog te veel oplost.

Het zuur smolt tenslotte zonder ontleding bij 136—138°.

B. Zeer fraaie resultaten krijgt men volgens de metode van VON PECHMANN—BLAISE. Uitgaande van citroenzuur werd acetondikarbonzuur bereid volgens het voorschrift van JERDAN [4]), dit werd volgens VON PECHMANN gereduseerd tot β-oxyglutaarzuur, waarna volgens BLAISE via β-oxyglutaarzure ester en acetyl-β-oxyglutaarzure ester de glutakonzure diaetylester verkregen werd. De opbrengsten zijn gelijk aan de door BLAISE meegedeelde: 500 gram ruw aceton-

[1]) J. pr. **54**. 372 (1896); **58**. 407 (1898).
[2]) Chem. Weekbl. **7**. 375 (1910).
[3]) Soc. **91**. 1144 (1907).
[4]) Soc. **75**. 809 (noot) (1899).

dikarbonzuur leverde ± 140 gram glutakonzure ester van kpt. 128—132° bij 15 mm.

Ik verzeepte deze ester door koken met iets meer dan de teoretiese hoeveelheid 10%-ige kaliloog tot alles in oplossing gegaan was. Daarna werd met zwavelzuur aangezuurd en kontinu met aeter geëxtraheerd. Deze verzeping verliep vrijwel kwantitatief.

Het als boven omgekristalliseerde zuur smolt bij 136—138°.

C. Volgens de metode van MORGENSTERN en ZERNER — lange tijd koken *met sterke, waterige kali* van β-oxyglutaarzuurdinitril — zouden we a priori geen glutakonzuur, doch wel β-oxyglutaarzuur verwachten. Echter toonden FICHTER en DREYFUS [1]) aan, dat β-oxyglutaarzuur (analoog aan de door FITTIG [2]) onderzochte éénbasiese oxyzuren) bij koken met alkali in glutakonzuur overgaat. Bij de syntese van MORGENSTERN en ZERNER is glutakonzuur dus een *sekundair* produkt en ik hoefde alleen het volgens FICHTER en DREYFUS verkregen zuur te onderzoeken.

Zuiver β-oxyglutaarzuur werd gewonnen uit de ruwe stroop van dit zuur [3]) door verwarming met koperacetaat gedurende enige dagen. Het Cu-zout werd afgefiltreerd, met water en alkohol gewassen en met H_2S ontleed, waarna de waterige zuuroplossing in vakuum werd drooggedampt.

10 Gram van dit zuur leverden na 24 uur koken met 50 gram 10%-ige kali bij aeterextraktie 5 gram glutakonzuur, smeltende na zuivering bij 135—137°.

Voor het bereiden van aanzienlike hoeveelheden glutakonzuur is deze metode wel het meest aanbevelenswaardig: hij is goedkoop en geeft betrekkelik hoge rendementen.

D. 10 Gram kumalinezuur werden met 60 gram bariumhydroxyde aan terugvloeikoeler gekookt, tot de eerst helrood gekleurde vloeistof bijna kleurloos was, wat ± 15 uur duurde. Na affiltratie van het bariumkarbonaat-neerslag werd met aeter doorgeschud; daarna werd het barium met zwavelzuur geprecipiteerd en de vloeistof na filtratie kontinu met aeter uitgetrokken.

Ik verkreeg zo 1.7 gram glutakonzuur, smeltend na de gewone omkristallisaties bij 135—137°. Rendement 18 % van de teorie, overeenkomstig het door VON PECHMANN opgegevene.

[1]) Ber. **33**. 1452 (1900).

[2]) Ann. **283** 58 (1894).

[3]) Het niet-kristalliseren dezer ruwe stroop wordt door v. PECHMANN en JENISCH (loc. cit.) toegeschreven aan de aanwezigheid van een *hypoteties laktide-achtig lichaam*. In werkelikheid bevat deze stroop reeds aanzienlike hoeveelheden *β-oxyglutaarzure ester* (ontstaan bij de indamping der alkoholiese extrakten) zooals bij distillatie overtuigend bleek.

E. De koppeling van diazoazijnzure aetylester aan akrylzure metylester werd als volgt uitgevoerd:

een aequimolekulair mengsel van beide esters werd aan terugvloeikoeler gedurende 2 dagen op ± 50° verwarmd. De reaktie heeft dan zonder noemenswaardige warmte-ontwikkeling of stikstofafsplitsing plaats.

Het (meestal dikvloeibare) reaktieprodukt werd in dezelfde kolf tot ± 180° verhit en op deze temperatuur gehouden, tot geen stikstof meer ontweek. De achterblijvende olie werd vervolgens in vakuum gedistilleerd, waarbij werd afgezonderd de fraktie 107—117° bij 10 mm. De opbrengst aan het mengsel van glutakonzure en trimethyleendikarbonzure ester was 63% van de teoretiese.

Dit estermengsel werd nu gekookt met iets meer dan de teoretiese hoeveelheid 10%-ige kaliloog tot alles juist was opgelost; vervolgens werd met zwavelzuur aangezuurd en kontinu met aeter geëxtraheerd.

Door de buitengewoon opvallende overeenkomst in eigenschappen tussen glutakonzuur en *trans*-trimethyleendikarbonzuur (in alle oplosmiddelen zijn beide zuren vrijwel evenveel of even weinig oplosbaar, terwijl de zouten evenmin noemenswaardige verschillen vertonen) is de scheiding zeer lastig; daar kwam nog bij, dat naast deze beide zuren ook nog *cis*-trimethyleendikarbonzuur (hoewel in geringere hoeveelheid) aanwezig bleek te zijn, wat teoreties ook wel te verwachten was. Door gefraktioneerde kristallisatie uit water, uit aeter (al of niet onder benzoltoevoeging) en uit aetylacetaat gelukte het ten slotte de drie zuren zuiver te verkrijgen.

a. Transtrimethyleen 1.2 *dikarbonzuur* is van de drie zuren het beste in aeter, het slechtste in aetylacetaat oplosbaar. Het bezat alle eigenschappen door Buchner [1]) voor dit zuur meegedeeld. Smpt. 175°.

b. Glutakonzuur smelt na herhaalde omkristallisatie uit aeter-benzol bij 136—138°. In tegenstelling met de onder *a* en *c* vermelde zuren reduceerde het ogenblikkelik alkalies permanganaat.

c. cis-trimethyleen 1.2 *dikarbonzuur* is door Buchner bij deze syntese niet gevonden. Uit aeter komt dit zuur het eerst, terwijl het in water zeer oplosbaar is. Het smpt. was 139°, overeenkomstig de opgaven in de literatuur; bij menging met zuur *b* of met langs andere weg verkregen glutakonzuur trad een belangrike smeltpuntsdepressie op. Het zuur reduceerde alkalies permanganaat niet en werd bij kookhitte door Na-amalgaam niet aangegrepen.

0.1132 gram vereisten: 8.35 cc. 0.0948 n. bariet $M = 130.2$

Teorie $M = 130.05$

[1]) Loc. cit.

Op enkele eigenschappen dezer trimethyleendikarbonzuren hoop ik later nog terug te komen.

Identiteit der verkregen glutakonzuren.

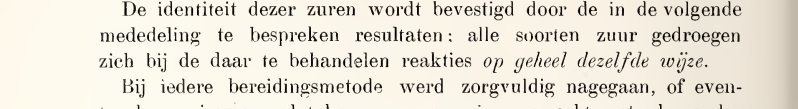
Het volgens de metoden A—E verkregen glutakonzuur had steeds vrijwel hetzelfde smeltpunt (136—138°); bovendien bleef bij menging der verschillende soorten het smeltpunt volmaakt onveranderd. Het uiterlik der kristalmassa en de oplosbaarheidsverhoudingen zijn bij alle onderzochte soorten dezelfde. Het is dus zeker, dat *alle onderzochte bereidingsmetoden hetzelfde zuur opleveren.*

De identiteit dezer zuren wordt bevestigd door de in de volgende mededeling te bespreken resultaten: alle soorten zuur gedroegen zich bij de daar te behandelen reakties *op geheel dezelfde wijze.*

Bij iedere bereidingsmetode werd zorgvuldig nagegaan, of eventueel een isomeer glutakonzuur aanwezig was, echter steeds zonder enig resultaat.

De BUCHNER'se diazoazijnester-syntese heeft nog een dubbel teoreties belang:

1°. Denken we ons de koppeling als volgt:



Wordt nu stikstof afgesplitst, dan verkrijgen we het glutakonzuur in de het eerst door PERKIN en TATTERSALL [1]) voorgestelde *symmetriese* vorm:

HOOC—CH – CH—CH—COOH.

2°. Het ontstaan van cyklopropaan-derivaten naast een isomeer „onverzadigd" zuur [2]) is hierdoor interessant, dat er weer uit blijkt het *geringe energie-verschil* tussen driering en dubbele binding, een feit, dat ook reeds door anderen [3]) is gekonstateerd. Het verschil in spanning bij de drieringen en „tweeringen" is *lang niet zo aanzienlik*, als de ringspanningsteorie van VON BAEYER eist. Dat deze teorie geen steek hield heb ik vroeger reeds door kwantitatieve metingen trachten aan te tonen [4]).

[1]) Soc. 87, 361 (1905).

[2]) De onverzadigdheid van glutakonzuur blijkt o. a. bij de overgang in dibroom- resp. dioxyglutaanzuur met broom of kaliumpermanganaat

[3]) BÖESEKEN: Overzicht der koolwaterstoffen I, pag. 209 en 266.

[4]) Handelingen XVe Ned. Natuur- en Geneesk. Kongres, pag. 234.

Eigenschappen van het glutakonzuur.

De eigenschappen van het glutakonzuur zijn reeds vaak beschreven; op een paar feiten moge slechts de aandacht worden gevestigd:

a. Het smeltpunt is na maandenlang bewaren van het zuur in vakuum boven fosforpentoxyde nog volkomen onveranderd. Van anhydriedvorming is dus onder deze omstandigheden geen sprake.

b. Bij indamping van een waterige oplossing van het zuur verkrijgt men naast wat β-oxyglutaarzuur een bruine, kleverige massa, waaruit door aeter een zeer onzuiver, bruingekleurd glutakonzuur geëxtraheerd wordt. Het zuur schijnt dus gedeeltelik te verharsen.

c. Met ijzerchloride ontstaat in alkoholiese oplossing geen verkleuring; in waterige oplossing treedt *bruinrood*kleuring op. In strijd met Conrad en Guthzeit's bewering[1]) blijft deze oplossing bij koken onveranderd; er wordt geen ijzerhydroxyde neergeslagen.

Poging ener nieuwe syntese van het glutakonzuur.

Door Thorpe en Rogerson[2]) zijn β-alkylderivaten van het glutakonzuur bereid door kondensatie van Na-cyaanazijnester met acetylazijnester of alkylderivaten hiervan, b.v.:

$$\begin{array}{l} CN \\ | \\ CHNa \\ | \\ COOEt \end{array} + \begin{array}{l} C<^{Me}_{OH} \\ \| \\ CH \\ | \\ COOEt \end{array} \rightarrow EtOOC.CNa(CN)—CMe=CH—COOEt$$

(Ethyl α cyano β methylglutakonaat).

Bij verzeping met sterk zoutzuur gaven deze esters het gezochte zuur in wisselende hoeveelheid, *vaak naast pyridine-derivaten.*

Het vermoeden bestond nu, dat de (gemakkelik te verkrijgen) Na-formylazijnester met cyaanazijnester als volgt zou reageren:

$$\begin{array}{l} CN \\ | \\ CH_2 \\ | \\ COOEt \end{array} + \begin{array}{l} C<^{H}_{ONa} \\ \| \\ CH \\ | \\ COOEt \end{array} \rightarrow EtOOC.CNa(CN).CH=CH.COOEt + H_2O$$

(Ethyl α cyano glutakonaat).

Dit bleek inderdaad zo te zijn:

65 gram Na-formylazijnester (welke volgens een opgave in de literatuur slechts voor ± 70% uit de gewenste verbinding bestaat) werd in 150 cc. absolute alkohol opgelost. Direkt daarna werd 45 gram cyaanazijnester toegevoegd en ± ½ uur (niet langer, daar dan ont-

[1]) Ann. **222**, 254 (1883).

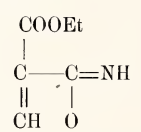
[2]) Soc. **87**, 1685 (1905).

leding intreedt) op een kokend waterbad verhit. De gele, gelatineuze kolfinhoud werd daarna in verdund zoutzuur opgenomen en de verkregen vloeistof met aeter doorgeschud. Na wassing met verdunde soda-oplossing en water werd de aeter afgedampt. Er resulteerde 30—35 gram (± 45% der teorie) van een lichtgele, zeer dikke, kleverige olie.

In zijn eigenschappen geleek deze ester volkomen op de door GUTHZEIT en EYSSEN [1]) uit iso-imidodikarboxylglutakonzure ester met natronloog bereidde α-cyaanglutakonzure ester. Hij had een zeer bittere smaak, kleurde karmijnrood met ferrichloride in alkoholiese oplossing en was onder geen omstandigheden te distilleren [2]).

Bij verzeping der ester met zuren of alkaliën konden GUTHZEIT en EYSSEN *noch glutakonzuur noch enig ander hydrolyse-produkt* afzonderen. Ik heb zelf deze verzeping onderzocht met verdunde kali, kaliummethylaat, 10%-ig zoutzuur, gekoncentreerd zwavelzuur en 30%-ig waterstofsuperoxyde + kali en onderzocht de reaktievloeistoffen zorgvuldig op de aanwezigheid van resp. glutakonzuur, malonzuur, ethyl-2.6-dioxypyridine.5.karboxylaat, 2.6.dioxypyridine.5.karbonzuur en 2.6.dioxypyridine, produkten, welke naar aanleiding van het onderzoek van THORPE en ROGERSON hier konden worden verwacht. Het resultaat was echter steeds negatief.

De aldus bereide ester heeft dus vrij zeker een andere bouw. Waarschijnlik heeft hij eveneens een *iso-imido*struktuur; bv.:



In overeenstemming hiermee is het feit, dat bij alle onderzochte verzepingsmetoden *gemakkelik* ammoniak werd afgesplitst. Er zouden dan 6. *aethoxy α pyronderivaten* moeten ontstaan; de karmijnkleuring, die bij alle verzepingsprodukten bij staan aan de lucht in neutrale oplossing optreedt, wijst wel in deze richting. [3])

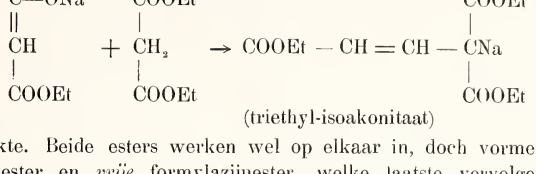
---

[1]) J. pr. (2) **80**. 34 (1909).

[2]) De door ERRERA en PASCIABOSCO (Ber. **34**. 3704) bereidde *cyaanakonietzure ester* is ook in vakuum niet onontleed distilleerbaar.

[3]) Zo geven bv. verschillende der door THORPE c.s. verkregen anhydrieden der glutakonzuurreeks (welke hydroxypyronderivaten zijn) bij staan aan de lucht in neutrale oplossing diepe wijnroodkleuring.

Een poging tot kondensatie der Na-formylazijnester met malonzure ester tot *isoakonietzure ester*:



(triethyl-isoakonitaat)

mislukte. Beide esters werken wel op elkaar in, doch vormen Na-malonester en *vrije* formylazijnester, welke laatste vervolgens in formylglutakonzure ester en trimesinezure ester overgaat.[1]) Het is dus een eenvoudige dubbele omzetting. Evenmin is het THORPE gelukt de malonester met acetylazijnester in reaktie te brengen.

Delft, 31 Oktober 1915.

Natuurkunde. — De Heer KAMERLINGH ONNES biedt aan Meded. N°. 148*d* uit het Natuurkundig Laboratorium te Leiden: J. E. VERSCHAFFELT: „*De inwendige wrijving van vloeibaar gemaakte gassen.* III. *De aperiodische draaiingsbeweging van een bol in een wrijvende vloeistof.*"

(Mede aangeboden door den Heer J. P. KUENEN).

1. In mijn vorige mededeeling (meded. N°. 148*b*) over de draaiende beweging van een bol in een wrijvende vloeistof werd ondersteld, dat die beweging periodisch was.[2]) De vraag, of die beweging ook

[1]) Vgl. o.a. WISLICENUS en BINDEMANN. Ann. **316**. 18 (1901).

[2]) Hier zij er nog even met nadruk op gewezen, dat theoretisch onze beschouwingen slechts gelden voor oneindig kleine snelheden; dat was in de vorige mededeeling misschien niet duidelijk genoeg uitgedrukt. Alleen bij kleine snelheden kan er sprake zijn van een beweging der vloeistof in bolvormige schillen, omdat dan afgezien mag worden van de werking der centrifugaalkracht, die evenredig is met het kwadraat der hoeksnelheid. Bij standvastige hoeksnelheid zou de centrifugaalkracht overal door drukverschillen opgeheven worden, maar in ons geval, waar ω van r afhangt, gebeurt dit niet, en de wentelende bol werkt op de vloeistof als een centrifugaalpomp (zie STOKES, Math. and Phys. Papers, 1, p. 88), zoodanig dat er een vloeistofstrooming ontstaat van den equator af en naar dep olen toe. Dit ziet men gemakkelijk in, wanneer men bedenkt, dat de centrifugaalkracht overal van de as af gericht is, en langs het buitenste grensoppervlak en langs de as nul is, zoodat de circulatie van die kracht langs de gesloten baan: equatoriale straal—kwart meridiaan cirkel R'—polaire straal—kwart meridiaancirkel R positief is Hoe groot praktisch bij kleine hoeksnelheden de invloed der centrifugaalkracht nog is, zou een nadere beschouwing moeten leeren (zie ook nog RAYLEIGH, Phil. Mag., (4), **36**, **354**, 1893; Sc. Papers, IV, 78).

aperiodisch kon wezen, en zoo ja aan welke voorwaarden de periodiciteit der beweging gebonden is, behoefde voor het experimenteele doel van het theoretisch onderzoek niet gesteld te worden. Volledigheidshalve, en met het oog op de mogelijkheid om door waarneming van een aperiodische beweging den wrijvingscoëfficient der vloeistof te bepalen, wordt zij hier nu ook beantwoord.

Al dadelijk zij opgemerkt, dat er van een aperiodiciteit van de beweging geen sprake kan zijn in het geval van een bol, die in een oneindig uitgestrekte vloeistof schommelt. Uit de beschouwingen over gelijkvormigheid der bewegingen (meded. N°. 148*c*) is immers gebleken, dat in elke vloeistof aan ieder stelsel van waarden van K (traagheidsmoment van het schommelende stelsel) en M (moment van het draaiingskoppel) een bepaald stelsel van waarden van T (slingertijd en δ (logarithmisch decrement der amplitude per schommeltijd) beantwoordt; nooit wordt T oneindig, wat voor een overgang van een periodische tot een aperiodische beweging noodzakelijk is, tenzij op de grens, wanneer M nul wordt. Dan worden echter b'' zoowel als b' nul, d.w.z. b is nul, dus ook k, zoodat we eigenlijk niet te maken hebben met een aperiodische beweging, maar met een stationaire, die evenwel oneindig langzaam geschiedt [1]).

2. Toch kan de beweging aperiodisch wezen, wanneer de vloeistof begrensd is. Dit bleek b.v. bij een met glycerine verrichte qualitatieve waarneming. Men ziet het ook gemakkelijk in in het uiterste geval, waar een bol wrijft in een anderen, die slechts zeer weinig grooter is (§ 19 der vorige mededeeling); in dat geval hebben we namelijk gevonden, dat

$$L = \tfrac{8}{3}\pi R^3 \eta \frac{R}{R'-R}, \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (41)$$

zoodat L onafhankelijk is van de periode, en volgens de betrekking

$$Kk^2 + Lk + M = 0 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (26)$$

is k slechts dan imaginair, d.w.z. de beweging periodisch, wanneer

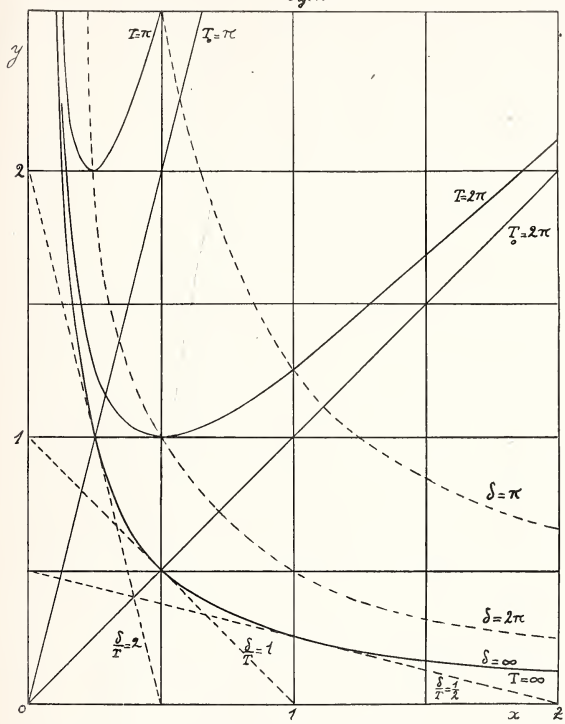
$$L^2 < 4MK \quad \text{of} \quad \sqrt{MK} > \tfrac{4}{3}\pi \frac{R^4}{R'-R}\eta \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (33)$$

Was b.v. $R = 10$ en $R'-R = 0.1$, dan zou met water ($\eta = 0.01$) als wrijvende vloeistof de beweging niet meer periodisch zijn, wanneer MK kleiner was dan 16.10^6.

[1]) Dat in het geval van een oneindig uitgestrekte vloeistof de beweging niet aperiodisch kan zijn, volgt onmiddellijk hieruit, dat L'' (form. 30 der vorige mededeeling) niet nul kan zijn (zie verder § 5) wanneer $b' = 0$, tenzij $b'' = 0$.

3. Een algemeen overzicht van de omstandigheden, die zich in dit uiterste geval voordoen, wordt gegeven door bijgaande graphische voorstelling (fig. 1), die op dezelfde wijze is gemaakt als die, welke

Fig. 1.



reeds (meded. N°. 148*c*) voor een oneindig uitgestrekte vloeistof werd gegeven. Als parameters, die den bewegingstoestand kenmerken, werden genomen de grootheden $x = \frac{K}{L}$ en $y = \frac{M}{L}$; dan is $T_0 = 2\pi\sqrt{\frac{x}{y}}$.

Zoolang de beweging periodisch is, is, wegens $L'' = 0$ (zie form. 28)

$$\frac{T^2 - T_0^2}{T_0^2} = \frac{\delta^2}{4\pi^2} \text{ en } \frac{\delta}{T} = \frac{1}{2}\frac{L}{K} = \frac{1}{2x}. \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (54)$$

Met behulp van deze formules heb ik geconstrueerd de lijnen $T = \pi$ en $T = 2\pi$ (voluit getrokken), die aan de overeenkomstige

T_0-lijnen asymptotisch verloopen, en de lijnen $\vartheta = \pi$ en $\vartheta = 2\pi$ (gestippeld). Zij geven het algemeene verloop aan der lijnen $T = const.$ en $\vartheta = const.$

De lijn ($\vartheta = \infty$, $T = \infty$), die de grens vormt tusschen het gebied der periodische bewegingstoestanden en dat der aperiodische, heb ik iets dikker aangeduid. Die grens vindt men natuurlijk door de twee wortels der vergelijking (26) gelijk te maken, d.w.z. door te stellen $L^2 = 4MK$ of $xy = \frac{1}{4}$.

Binnen het aperiodische gebied geldt de betrekking:

$$K\left(\frac{\vartheta}{T}\right)^2 - L\frac{\vartheta}{T} + M = 0\,, \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (55)$$

of

$$\left(\frac{\vartheta}{T}\right)^2 x + y = \frac{\vartheta}{T};\ ^1)$$

de lijnen, waarlangs $\frac{\delta}{T}$ constant is, zijn rechte lijnen, die de grens raken; eenige dezer lijnen zijn in het diagram afgebeeld (gestippeld: $\frac{\vartheta}{T} = \frac{1}{2}$, 1 en 2).[2])

---

[1]) Eigenlijk hebben dan ϑ en T afzonderlijk geen physische beteekenis meer; wél de verhouding $\frac{\delta}{T}$, d. i. het logarithmische decrement der amplitude per tijdseenheid.

[2]) Deze lijnen behoefden slechts aan één kant van het raakpunt getrokken te worden, nl. naar boven toe, en wel om de volgende reden. Bij ieder punt van het aperiodische gebied behooren twee waarden van $\frac{\delta}{T}$, de twee wortels der vergelijking (26); zijn k_1 en k_2 die twee wortels (die beide negatief zijn), dan is de vergelijking der aperiodische beweging:

$$a = a_1 e^{k_1 t} + a_2 e^{k_2 t}. \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (56)$$

Dit zou ten minste zoo zijn, indien van den aanvang af de beweging van den bol aan de vergelijking

$$K\frac{d^2a}{dt^2} + L\frac{da}{dt} + Ma = 0. \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (24)$$

beantwoordde; maar evenals in het geval van een periodische beweging (zie § 4 van med. 148*b*, noot) gelden onze beschouwingen slechts na oneindig langen tijd, zoodat we praktisch slechts één der termen van (56) behoeven te beschouwen, nl. dien met de kleinste waarde van $\frac{\delta}{T}$, omdat die term na voldoend langen tijd verre overwegend moet worden.

Ook in het geval van een aperiodische beweging mag men dus met de uitdrukkingen (8) en (8') volstaan, en daardoor zijn de berekeningen, die daarop berusten, ook hier van toepassing.

4. Laten we nu het algemeene geval beschouwen, waarin R'-R eindig is. Zal de beweging aperiodisch wezen, dan moet in de formules (8) en (8′) k reëel zijn, dus $k'' = 0$, en aangezien in ons physisch probleem k' noodzakelijk negatief is, is $b = \sqrt{\frac{\mu}{\eta}}\, k =$ $= \sqrt{-\frac{\mu}{\eta}\frac{\delta}{T}}$ zuiver imaginair, dus $b = b''i$, waarbij $b'' = \sqrt{\frac{\mu}{\eta}\frac{\delta}{T}}$. In dat geval wordt de uitdrukking voor u (form. 17″)

$$u = \frac{a}{D}\frac{R^3}{r^3}[b''(R'-r)\cos b''(R'-r) - (b''^2 R'r + 1)\sin b''(R'-r)], \quad (56)$$

met

$$D = b''(R'-R)\cos b''(R'-R) - (b''^2 R'R + 1)\sin b''(R'-R); \quad (56')$$

u is dus reëel [1]).

De uitdrukking (56) doet denken aan stationaire golven; bij gegeven waarde van b'' wordt u immers nul voor bepaalde waarden van r, d.w.z. op bepaalde afstanden van het middelpunt zouden zich knoopen vormen. Dit gebeurt evenwel niet tusschen R en R', en dat er daar geen knoopen kunnen zijn begrijpt men reeds door de volgende overweging, dat bij standvastige b'' het aantal knoopen met afnemende R of toenemende R' zou moeten toenemen, wat niet mogelijk is, omdat bij $r = R'$ steeds een knoop ligt en bij $r = R$ nooit een knoop kan komen.

Dat er nu geen knoopen bestaan is hiervan het gevolg, dat b'' een bepaalde waarde niet kan overschrijden, die functie is van $R'-R$, zoodanig dat u voor geen enkele mogelijke waarde van r nul wordt. Immers, u mag nooit oneindig groot worden, dus D nooit nul, en zoo moet $b''(R'-R)$ steeds kleiner blijven dan de kleinste waarde, die D nul maakt. En nu is het duidelijk, dat wanneer $b''(R'-R)$ steeds zóó klein blijft, dat D niet nul kan worden, dit ook met den teller van u niet het geval kan zijn.

Hieruit blijkt alvast dat, terwijl voor $R'-R$ oneindig klein b'', dus ook $\frac{\delta}{T}$, alle mogelijke waarden konden aannemen in het aperiodische gebied, dat bij $R'-R$ eindig niet meer het geval is, en voor $R'-R = \infty$ b'' zelf nul is, wat met het voorgaande geheel overeenkomt.

[1]) Dit moest ook zoo zijn, volgens vergelijking (11). Men kan trouwens de uitdrukking (56) rechtstreeks uit (11) of (12) afleiden. Ik wil hierbij even opmerken, dat het feitelijk het geval eener aperiodische beweging is, dat Zemplén in Ann. d. Phys., 19, 783, 1906 heeft behandeld. Zijn formule (14) is dan ook identiek met onze formule (56), op de kleine fout na waarop ik reeds in de vorige mededeeling (N°. 148*b*) heb gewezen (§ 18, noot).

5. Wat nu L betreft, deze grootheid neemt in het aperiodische gebied den vorm aan:

$$L=\tfrac{8}{3}\frac{\pi R^3\eta}{D}\{[-b''^2R'R^2+3(R'-R)]\,b''\cos b''(R'-R)-$$
$$-[3b''^2R'R-b''^2R^2+3]\sin b''(R'-R)\},\quad\ldots\quad(57)$$

dien men uit (24′) afleidt door $b=b''i$ te stellen, of ook rechtstreeks kan vinden met behulp van (56) volgens § 8 (meded. N°. 148*b*). Ook deze uitdrukking is reëel, wat volgens (26) noodzakelijk is.

Het waarnemen van $\frac{\delta}{T}$, d. i. het logarithmische decrement per tijdseenheid, wat b.v. door fotografische registratie kan geschieden, voert in verband met de verg. (55) en (57) tot de kennis van η. Of deze methode echter praktisch toepasselijk zal zijn, is aan eenigen twijfel onderhevig, wegens de omstandigheid, dat onze beschouwingen theoretisch slechts na oneindig langen tijd geldig zijn; wel bleek uit de proeven dat ze in het geval van een periodische beweging praktisch reeds na zeer korten tijd gelden [1]), maar of dat nog in het geval van een aperiodische beweging zoo zal wezen, en of dan niet het decrement $\frac{\delta}{T}$ eerst na zeer langen tijd constant wordt, wanneer de uitwijking reeds veel te klein geworden is, om nog waarneming toe te laten, zou een opzettelijk onderzoek moeten leeren. Werd $\frac{\delta}{T}$ binnen de grenzen der waarneming niet constant, dan zouden onze beschouwingen over aperiodiciteit der beweging geen praktisch nut hebben.

6. Evenals bij de periodische beweging heeft men het in zijn macht het decrement $\frac{\delta}{T}$, dus b'', en bijgevolg ook $b''(R'-R)$ in zoodanige mate te verkleinen (door K grooter of M kleiner te maken), dat de uitdrukking (57) naar machten van $b''(R'-R)$ in een reeks kan worden ontwikkeld. De eerste term dezer reeks is

$$L=8\pi R^3\eta\frac{R'^3}{R'^3-R^3}\quad\ldots\quad\ldots\quad(36)$$

(zie § 18 der vorige mededeeling), zoodat, wanneer men met dezen term kan volstaan, de berekening van η zeer eenvoudig wordt.

[1]) Volgens een waarneming, die ik met het oog hierop heb verricht, met een bol schommelende in een onbegrensde watermassa, en waarbij de slingertijd ongeveer 20 sec. was, was het logarithmische decrement reeds na één halve schommeling standvastig geworden.

Dan is de voorwaarde, opdat de beweging aperiodisch zou zijn

$$V\,MK < 4\pi\, R^3 \eta \frac{R'^3}{R'^3 - R^3} \quad [1]) \qquad \ldots \qquad (58)$$

7. Evenmin als u wordt L (formule 57) oneindig; wèl kan L nul worden, en het is juist de kleinste waarde van b'', voor welke L nul wordt, die de bovenste grens bepaalt van $\frac{\delta}{T}$ in het aperiodische gebied: immers, zoodra L negatief wordt, kan men niet meer aan (55) voldoen met een positief stelsel van waarden van K en M.

Hier ook zijn in het aperiodische gebied de lijnen, waarlangs $\frac{\delta}{T}$ constant is, rechte lijnen, bepaald door verg. (55); de grens tusschen het periodische en het aperiodische gebied ($T = \infty$, $\delta = \infty$) is de omhullende van alle deze rechte lijnen. Dit is voorgesteld in bijgaand schematisch diagram (fig. 2), dat de omstandigheden voor-

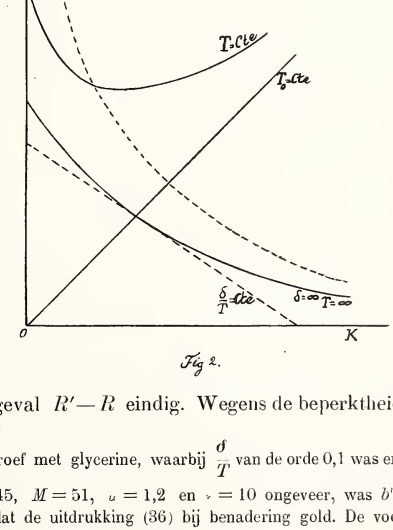


Fig 2.

stelt in het geval $R' - R$ eindig. Wegens de beperktheid der waarden

[1]) In mijn proef met glycerine, waarbij $\frac{\delta}{T}$ van de orde 0,1 was en waarbij $R' = 3$, $R = 2$, $K = 545$, $M = 51$, $u = 1{,}2$ en $v = 10$ ongeveer, was $b''(R'-R)$ van de orde 0,1, zoodat de uitdrukking (36) bij benadering gold. De voorwaarde (58) is vervuld, zoodat de beweging werkelijk aperiodisch moest zijn.

van $\frac{\delta}{T}$ in het aperiodische gebied raakt de grenslijn niet meer de M-as, zooals in het geval dat $R'—R$ oneindig klein was. In het periodische gebied hebben de lijnen $\delta = const.$ en $T = const.$ een soortgelijk verloop als in fig. 1, alleen snijden die lijnen de M-as, zooals in het diagram van meded. n°. 148*c*; de fig. 2 vormt dan ook duidelijk den overgang tusschen fig. 1 en dat diagram, waarin de grenslijn met de K-as samenvalt.

8. Bovenstaande formules gelden ook nog in het geval, dat $R' < R$. Stelt men evenwel $R' = 0$, om over te gaan tot het geval van een met vloeistof gevulden bol, dan blijkt dat u voor $r = 0$ oneindig groot wordt [1]), wat onmogelijk is. Die onmogelijkheid verdwijnt echter, wanneer $b'' = 0$ is, zoodat ik meen te mogen besluiten, dat in dit geval, evenals bij een oneindig uitgestrekte vloeistof, de beweging nooit aperiodisch kan wezen, maar dat de grens der periodiciteit bestaat in een oneindig langzame stationaire beweging ($M = 0$) [2]).

Scheikunde. — De Heer Ernst Cohen biedt eene mededeeling aan van den Heer Nilratan Dhar: „*On Catalysis*". (Part I).

(Mede aangeboden door den Heer P. van Romburgh).

The work on catalysis consists of the following main divisions:

(1) Release in supersaturated systems.

(2) Photo chemical actions.

(3) Pseudo catalysis or induced actions and catalysis in homogeneous systems.

(1) Release in supersaturated systems. Lecocq de Boisbaudran (Ann. Chim. Phys. 1866 (4), **9**, 173) was the first to show that not only were crystal germs of the substance itself able to provoke the crystallization of supersaturated solutions, but that also germs of such substances as were isomorphous with the substance were able to do so.

Gernez (Compt. rend. 1866, **63**, 843) showed that not only the crystal system required to be the same in order to call for the

[1]) Dit is ook het geval in Zemplén's formule (13) (loc. cit.), die werd verkregen door als grensvoorwaarde te stellen, niet dat de amplitude u_0 in het middelpunt eindig is, zooals Zemplén's bedoeling was, maar dat $u_0 r^3$ eindig is; bij Zemplén kan dus u_0 zelf wel oneindig groot zijn.

[2]) Dan is $u = a$ (zie § 23 der meded. 148*b*); daartoe reduceert zich ook Zemplén's formule (13), wanneer men m (onze b'') oneindig klein stelt.

crystallization but also, in the case of crystals belonging to other than the holohedral class of any system, that is, crystals showing less than the full symmetry of the system, the particular variety must be the same.

J. M. Thomson (Zeit. für Kryst. 1881 **6**, 94) showed that strict isomorphism was essential in the crystal germ and that the internal structure of the germ must be similar to that of the dissolved substance.

Up till now this has been accepted by all scientists. Thus Tutton in his large volume on Crystallography (1912) states: — "The state of supersaturation can be removed not only by the agency of solid germs (excessively minute crystals) of the dissolved substance itself, but also by the action of solid germ crystals of a substance isomorphous with it and possessing close similarity of molecular volume and of the molecular distance ratio".

Moreover, the power of the release of supersaturation has been adopted as one of the tests for the determination of isomorphism.

In this investigation on many isomorphous substances it will be shown that the above test is not generally applicable.

Hydrated calcium chloride ($CaCl_2$, $6\,H_2O$) is well known to be isomorphous with strontium chloride ($SnCl_2$, $6\,H_2O$) but the release of a supersaturated solution of calcium chloride cannot be effected by strontium chloride.

Also Retgers (Zeit. Phys. Chem. 1889, **3**, 289, 497; **4**, 599) from other evidences has shown that calcium fluoride is isomorphous with calcium chloride but it will be seen that calcium fluoride cannot release the supersaturation of a solution of calcium chloride.

Experimental Procedure.

A bulb was blown at one end of a clean piece of soft glass tubing of length of about 12 cms. and of internal diameter of about 10 mms. A little constriction was made near the open end of the tube in order to facilitate its sealing off. The bulb tube was carefully cleansed and well steamed and then dried in an air oven. Now the tube was weighed (ω_1) and then a weighed amount of the substance (ω_2) in question was poured upon a small funnel held at the open end of the tube. By small additions of water the salt was completely dissolved and the funnel was washed.

The tube was now heated to boiling of the solution over a Bunsen flame for some minutes and by some trials it could be ascertained that a supersaturated solution is obtained.

In this connection it is worth while mentioning that stable supersaturated solutions of almost all substances could be prepared by this simple method (e.g. supersaturated solutions of such sparingly soluble substances as potassium perchlorate, potassium chlorate, benzoic acid, salicylic acid etc. have been prepared).

The tube containing the supersaturated solution was cooled and carefully sealed off at the constricted portion and kept in an undisturbed position.

Usually after the lapse of two hours the solution was vigorously shaken for some minutes in order to observe the effect of mechanical shaking on crystallization, but in almost no cases did crystallization begin on shaking.

The bulb containing the solution as well as the sealed-off portion of the tube were weighed (ω_3) and from these we can calculate the amount of supersaturation.

Now the mouth of the bulb was broken and a small amount of the isomorphous substance was added and vigorously agitated for about 15 minutes. If no crystallization sets in, a small crystal of the dissolved solid was added and shaken; in this case, copious crystallization immediately begins.

In some cases, instead of using a weighed amount of the substance each time, a concentrated solution of the substance is prepared and standardised. In each observation 5 c.c. of the standardised solution are used and thus the amount of the substance taken is known.

In all cases MERCK's pure reagents were recrystallised and used in the present investigation. In order to avoid contamination of the isomorphous substance with germ crystals of the original substance, the isomorphous body was kept in a different room.

Extreme care should be taken against the inoculation of the solutions with germ crystals and in sealing off the tube care should be taken that no crystals are formed due to the evaporation of water.

In all cases no crystallisation was produced with either calcium fluoride or strontium chloride ($SrCl_2, 6\,H_2O$) though the amount of supersaturation was fairly high.

RETGERS (loc.cit) says, „CaF_2 and $CaCl_2$ are both cubic, the former being nearly insoluble, the latter extraordinarily deliquescent. Mixed crystals, therefore, cannot be formed from an aqueous solution, yet the two compounds are isomorphous. It is quite possible that a common solvent might exist from which mixed crystals would be obtainable or the latter might be obtained from the fused mixture".

$SrCl_2, 6H_2O$ is well known to be strictly isomorphous with $CaCl_2, 6H_2O$ (cf. ROSCOE's Chemistry, Vol. II (1913) p. 596). Yet

CALCIUM CHLORIDE 5 cc. concentrated solution contain 1.882 grams and this volume used in each observation.

(1) weight of bulb in grams	(2) wt. of bulb and sol. in grams	(3) weight of solution in grams	(4) wt. of salt in grams	(5) weight of water in grams	(6) calc. wt. in grs. of salt dissolved in 100 grs. of water	(7) solubility at the exp. temp.	(8) excess	(9) remarks
(1) 16.9000	20.4628	3.5628	1.8820	1.6808	113	103 at 31°	9 grs. i.e. 9%	No crystals with CaF_2, $SnCl_2$, $6H_2O$ etc.
(2) 26.7712	30.2810	3.5098	Do	1.6278	115.6	103 at 31	12.6 „ „ 12 „	Do
(3) 22.4520	25.9640	3.5120	Do	1.6300	115.4	100.4 at 29.8	15 „ „ 15 „	Do
(4) 19.2706	22.7352	3.4646	Do	1.5826	119.5	100.4 at 29.8	19.1 „ „ 19 „	Do
Fresh solution used in the following observations, 5 cc. containing 1.3862 grams $CaCl_2$.								
(5) 22.6498	25.0538	2.4040	1.3862	1.0178	136.3	103 at 31°	33.3 grs. i.e. 32%	Do
(6) 21.3613	23.8548	2.4935	Do	1.1073	125.2	Do	22.2 „ „ 21 „	Do
(7) 22.4189	24.9895	2.4706	Do	1.0844	127.8	100.8 at 30	27 „ „ 27 „	Do
(8) 27.3564	29.7448	2.3884	Do	1.0022	138.3	Do	37.5 „ „ 36 „	Do

The solubility data for the salt are taken from the works of Roozeboom (Zeit. Phys. Chem. 4, 42, 1889).

COPPER SULPHATE (recrystallised several times).

(1) weight of bulb in grams.	(2) wt. of bulb and sol. in grams.	(3) wt. of sol. in grams.	(4) wt. of salt in grams.	(5) wt. of water in grams	(6) wt. of salt calc. as anhydrous.	(7) calc. wt. of anhydrous dissolved in 100 grs. of water.	(8) solubility at the exp. temp.	(9) excess	(10) remarks
(1) 14.6840	15.8394	1.1554	0.4280	0.8821	0.2733	30.9	25.7 at 32°	5.2 grs. i.e. 20%	No ppt. with Ferrous Sulph. Mangan. Sulph. etc.
(2) 20.2967	24.3065	4.0098	1.5169	3.0412	0.9686	31.8	Do	6.1 „ „ 23 „	Do
(3) 15.3816	18.5571	3.1755	1.1829	2.4208	0.7547	31.2	26.4 at 34°	4.8 „ „ 18 „	Do
(4) 17.6392	21.0092	3.3700	1.3459	2.5106	0.8594	34.2	26.1 at 33°	8.1 „ „ 31 „	Do
(5) 16.5697	19.0395	2.4698	1.0726	1.7849	0.6849	38.4	Do	12.3 „ „ 47 „	Do
(6) 15.9582	19.0778	3.1196	1.3484	2.2586	0.8610	38.1	26.4 at 34°	11.7 „ „ 44 „	Do
(7) 16.3368	18.6052	2.2684	0.9944	1.6214	0.6470	39.9	25.7 at 32°	14.2 „ „ 56 „	Do
(8) 14.1459	16.3898	2.2439	1.0284	1.5872	0.6567	41.4	26.1 at 33°	15.3 „ „ 59 „	Do
(9) 16.3565	18.5256	2.1691	1.1103	1.4602	0.7089	48.5	26.4 at 34°	22.1 „ „ 83 „	PPt with $FeSO_4$, $7H_2O$
(10) 17.1364	19.7955	2.6591	1.3667	1.7864	0.8727	48.8	Do	22.4 „ „ 85 „	Do
(11) 17.5816	19.6264	2.0448	1.0996	1.3427	0.6849	52.3	26.1 at 33°	26.2 „ „ 100 „	Do

The solubility measurements of copper sulphate are taken from the works of TREVOR [Zeit. Phys. Chem. 7, 470, (1891)].

MAGNESIUM SULPHATE (Several times recrystallised).

(1) weight of bulb in grams	(2) wt. of bulb and solution in grams	(3) wt. of sol. in grams	(4) wt. of salt in grams	(5) wt. of salt calc. as anhydrous	(6) wt. of water in grams	(7) calc. wt. dissolved in 100 grams water	(8) Solubility at exp. Temp.	(9) Excess	(10) Remarks
(1) 21.7797	23.9475	2.1678	1.3395	0.6534	1.5144	43.1	41.8 at 32°	1.3 grs. i.e. 3%	No crystals with $FeSO_4 . 7H_2O$, $CoSO_4$, 7HO e c.
(2) 17.4455	18.8555	1.4100	0.8722	0.4255	0.9845	43.2	Do	1.4 „ „ 4 „	Do
(3) 20.0162	21.9167	1.9005	1.1783	0.5748	1.3257	43.4	41.3 at 31°	2.1 „ „ 5 „	Do
(4) 19.0357	21.4067	2.3710	1.4895	0.7266	1.6444	44.2	41.8 at 32°	2.4 „ „ 6 „	Do
(5) 21.4821	24.2951	2.8130	1.9107	0.9320	1.8810	49.5	Do	7.7 „ „ 18 „	Do
(6) 21.7412	23.1232	1.3820	1.0020	0.4883	0.8937	54.6	Do	12.8 „ „ 30 „	Do
(7) 20.9434	23.3876	2.4442	1.8550	0.9048	1.5394	58.7	Do	16.9 „ „ 40 „	Do

Recrystallised samples of cobalt sulphate ($CoSO_4$, $7H_2O$), ferrous sulphate ($FeSO_4$, $7H_2O$), copper sulphate ($CuSO_4$, $5H_2O$) etc. were tried for the release of the solution of $MgSO_4$, $7H_2O$; but as soon as a small crystal of $MgSO_4$, $7HO_2$ was added, copious showers of crystals separate out.

The solubility data for magnesium sulphate are taken from the work of TILDEN (Trans. chem. Soc. **45**, 409, 1884).

COBALT SULPHATE. 5 c.c. solution used in each observation containing 0.5245 grs.

(1) weight of bulb in grs.	(2) wt. of bulb and sol. in grs.	(3) wt. of sol. in grams	(4) wt. of salt	(5) wt. of water	(6) calc. wt. of salt dissolved in 100 grs. water	(7) solubility at the exp. Temp.	(8) excess	(9) remarks
(1) 23.8798	25.4278	1.5480	0.5245	1.0235	51.24	42.26	8.98 grs. i.e. 21%	No crystals with $FeSO_4, 7H_2O$, $MgSO_4, 7H_2O$ etc.
(2) 24.5896	26.0872	1.4976	Do	0.9731	53.91	Do	11.65 „ „ 28 „	Do
(3) 20.7232	22.0735	1.3503	Do	0.8258	63.52	Do	21.26 „ „ 50 „	Do
(4) 23.6198	24.8586	1.2388	Do	0.7143	73.56	Do	31.30 „ „ 74 „	Crystals with $FeSO_4, 7H_2O$, $MgSO_4, 7H_2O$ etc.
Fresh solution used, 5 c.c. containing 0.7532 grs.								
(5) 17.1925	18.9315	1.7390	0.7532	0.9858	78.45	42.26	36.19 grs. i.e. 85%	Crystals with $FeSO_4, 7H_2O$ etc.
(6) 20.1015	21.8585	1.7570	Do	1.0038	75.35	Do	33.09 „ „ 79 „	Do
(7) 17.8698	19.6172	1.7474	Do	0.9942	75.76	Do	33.50 „ „ 80 „	Do
(8) 18.9898	20.7438	1.7540	Do	1.0008	75.26	Do	33.00 „ „ 78 „	Do

$SrCl_2$, $6H_2O$ or CaF_2 cannot release the supersaturation of a solution of calcium chloride.

In Groth's "Introduction to chemical Crystallography" translated by Marshall (1903) the following statement occurs, "copper sulphate $CuSO_4 . 5H_2O$ is isomorphous with sulphates of Magnesium, Manganese, Iron, Cobalt, Zinc and Cadmium".

Pure samples of all these hydrated sulphates were tried for the relief of supersaturation of the solution of copper sulphate but crystallization began only in the highly supersaturated systems, which were rather unstable; in the solutions containing as much as 60% of the salt in excess, there were no cases of occurrence of crystallisation by the isomorphous bodies. It was also observed that in the highly supersaturated systems, crystallisation was sometimes induced by such substances as $(NH_4)_2SO_4$, K_2SO_4 etc, which were not isomorphous with copper sulphate; evidently these form unstable systems.

The solubility data for cobalt sulphate are taken from the work of Wetzel [Zeit. Phys. Chem. **52**, 395 (1905)]. In the case of cobalt sulphate crystals appeared with isomorphous substances only when the solution contains more than 70% of the dissolved salt in excess. Evidently at this stage the supersaturated solution is unstable holding such enormous amount of cobalt sulphate in excess. As long as the supersaturated solution contained about 60% of the dissolved salt in excess, there was no induction of crystallisation with the isomorphous substances.

No crystals were obtained with the isomorphous substance sodium selenate (Na_2SeO_4, $10H_2O$) though the solution was highly supersaturated containing as much as 100% of the dissolved substance in excess. The experiments were carried out in the month of February when the temperature was about 25°.

In our climate, supersaturated solutions of sodium sulphate cannot be obtained in the usual way in the summer, since the laboratory temperature is about 33° or 34°, i.e. above the transition temperature of Na_2SO_4, $10H_2O$; (the transition temperature being 32.383 at the International Hydrogen thermometer). Consequently supersaturated solutions should be prepared at a temperature lower than 32°.

Retgers (loc. cit.) has proved that sodium nitrate and silver nitrate are isodimorphous. Under ordinary conditions, sodium nitrate is rhombohedral and has the specific gravity of 2.265; silver nitrate is rhombic and has a specific gravity 4.35.

Mixed crystals were obtained by Retgers, which were rhombohedral; these contained from 0 to 52% of $AgNO_3$ and gave for the curve representing the relation between specific volume and

SODIUM SULPHATE 5 c.c. solution containing 0.4495 grams of Na_2SO_4 used in each observation.

(1) weight of bulb in grams	(2) wt. of bulb and sol. in grams	(3) weight of solution in grams	(4) wt. of salt in grams	(5) weight of water in grams	(6) calc. wt. of salt dissolved in 100 grams water	(7) solubility at the exp. temp.	(8) excess	(9) remarks
(1) 18.2475	20.0010	1.7535	0.4495	1.3040	34.5	28 at 25°	6.5 grs. i.e. 23%	No crystals with Na_2SeO_4, 10 H_2O
(2) 24.0665	25.8535	1.7870	Do	1.3375	33.6	Do	5.6 „ „ 20 „	Do
(3) 26.0215	27.8535	1.8320	Do	1.3825	32.5	Do	4.5 „ „ 16 „	Do
(4) 23.3123	24.9875	1.6712	Do	1.2217	36.8	Do	8.8 „ „ 31 „	Do
Fresh solution containing 0.3275 gram in 5 c.c. used in the following observations.								
(5) 17.7841	18.7536	0.9695	0.3275	0.6420	51	28 at 25°	23 grs. i.e. 82%	Do
(6) 22.6425	23.7528	1.1103	Do	0.7828	41.8	Do	13.8 „ „ 49 „	Do
(7) 15.3404	16.3549	1.0145	Do	0.6820	47.6	Do	19.6 „ „ 70 „	Do
(8) 21.4497	22.3575	0.9078	Do	0.5803	56.4	Do	28.4 „ „ 100 „	Do

The solubility data are taken from the works of BERKELEY (Phil. Trans. **203** A, 209, 1904).

SILVER NITRATE 5 c.c. solution containing 1.0060 grams used in each observation.

(1) weight of bulb in grs.	(2) weight of bulb and sol. in grs.	(3) weight of sol. in grams	(4) weight of salt	(5) weight of water	(6) calc. weight dissolved in 100 grams water	(7) solubility at exp. temp.	(8) excess	(9) remarks
(1) 15.6596	16.9645	1.3049	1.0060	0.2989	337	300 at 30°	37 grs. i.e. 12%	No crystals with sodium nitrate.
(2) 24.2692	25.6067	1.3675	Do	0.3315	303.5	283 at 28°	20 „ „ 7 „	Do
(3) 18.5866	19.8869	1.3003	Do	0.2943	342	300 at 30°	42 „ „ 14 „	Do
(4) 23.7015	24.9835	1.2820	Do	0.2760	364.5	Do	64.5 „ „ 21 „	Do
Fresh solution containing 1.2354 grams in 5 c.c. of solution.								
(5) 22.4538	24.4538	1.5810	1.2354	0.3456	357	300 at 30°	57 grs. i.e. 19%	No crystals with sodium nitrate.
(6) 22.1445	23.7855	1.6410	Do	0.4056	304	292 at 29°	12 „ „ 4 „	Do
(7) 21.2375	22.8235	1.5860	Do	0.3506	352	300 at 30°	52 „ „ 17 „	Do
(8) 20.7538	22.3202	1.5664	Do	0.3310	373	292 at 29°	81 „ „ 28 „	Dp

The solubility data used in the calculations for silver nitrate are taken from the works of TILDEN and SHENSTONE. [Phil. Trans. **(1884)**, 23].

BENZOIC ACID (recrystallised) 5 c.c. solution containing 0.0052 gr. used in each operation.

(1) weight of bulb in grs.	(2) wt. of bulb and sol. in grs.	(3) wt. of sol. in grs.	(4) wt. of substance in grs.	(5) wt. of water in grams	(6) calc. wt. of substance dissolved in 100 grs. water	(7) solubility at the exp. Temp.	(8) excess	(9) remarks
(1) 18.2425	19.3486	1.1051	0.0052	1.0999	0.472	0,41 at 30°	0.062 gr. i.e. 15%	No ppt. with salicylic acid
(2) 19.2487	20.3689	1.1202	Do	1.1150	0.466	Do	0.056 „ „ 13 „	Do
(3) 18.3068	19.3274	1.0206	Do	1.0154	0.512	Do	0.102 „ „ 25 „	Do
(4) 21.8008	22.8532	1.0524	Do	1.0472	0.496	Do	0.086 „ „ 20 „	Do
(5) 22.7146	23.7238	1.0092	Do	1.0040	0.518	Do	0.108 „ „ 27 „	Do
Fresh solution containing 0.0056 gr. in 5 c.c. used in each exp.								
(6) 18.7532	19.7642	1.0140	0.0056	1.0086	0.555	0.41 at 30°	0.145 gr. i.e. 35%	No crystals with salicylic acid
(7) 19.2315	20.2408	1.0093	Do	1.0037	0.557	Do	0.147 „ „ 36 „	Do
(8) 14.7832	15.7874	1.0042	Do	0.9986	0.560	Do	0.150 „ „ 37 „	Do

SALICYLIC ACID (recrystallised).

5 c.c. solution containing 0.0032 gram used in each observation

	(1) wt. of bulb in grams	(2) wt. of bulb of sol. in grs.	(3) wt. of sol. in grs.	(4) wt. of substance in grs.	(5) weight of water in grs.	(6) calc. wt. of substance dissolved in 100 grs. of water	(7) solublity at the exp. Temp.	(8) Excess	(9) Remarks
(1)	20.7236	21.7838	1.0662	0.0032	1.0630	0.301	0.27 at 30°	0.031 gr. i.e. 11%	No crystals with Benzoic acid
(2)	18.3572	19.3862	1.0290	Do	1.0258	0.312	0.26 „ 29°	0.052 „ „ 20 „	Do
(3)	19.3204	20.3512	1.0308	Do	1.0276	0.311	0.27 „ 30°	0.041 „ „ 30 „	Do
(4)	16.3885	17.3979	1.0094	Do	1.0062	0.318	0.26 „ 29°	0.058 „ „ 22 „	Do
(5)	23.8675	24.7935	0.9260	Do	0.9228	0.347	0.27 „ 30°	0.077 „ „ 28 „	Do
	Fresh solution, 5 c.c. containing 0.0035 gr. used in each exp.								
(6)	22.1214	23.0560	0.9346	0.0035	0.9314	0.375	0.27 at 30°	0.105 gr. i.e. 38%	Do
(7)	29.7518	21.6970	0.9452	Do	0.9417	0.371	Do	0.101 „ „ 37 „	Do
(8)	14.1285	15.0997	0.9712	Do	0.9677	0.361	Do	0.091 „ „ 33 „	Do

percentage composition a straight line. If the specific gravity, of the $AgNO_3$ present in these rhombohedral crystals, is calculated on the supposition of the additive nature of this property, the value obtained is 4.19, a value which is different from that of the ordinary rhombic form and hence it points to the existence of a labile rhombohedral $AgNO_3$ in the mixed crystals. Besides these rhombohedral crystals, he obtained also some crystals very rich in $AgNO_3$ and showing the ordinary rhombic form of $AgNO_3$. Still $NaNO_3$ cannot release the state of supersaturation of silver nitrate.

From KUSTER's [Zeit. Phys. Chem. **13**, 445 (1894); **17**, 357 (1895)] work we know that benzoic acid can form solid solutions with salicylic acid. Yet either of the acids cannot release the supersaturation of the other.

So OSTWALD's view [Ueber Katalyse — Deutsche Naturforscherversammlung zu Hamburg (1901)] that substances which can form solid solutions, can release the state of supersaturation of the other, is not applicable in the cases of benzoic and salicylic acids.

The catalysis of the release in supersaturated systems can be fairly explained from OSTWALD's law of successive reactions. Like all examples of catalytic reactions in these cases also we notice the characteristic disproportion between the quantity of the acting substance and the amount of the substance changed by its influence. By a particle of dust far below the limit of what is ponderable it is possible to cause the relief of supersaturation of an indefinitely large amount of supersaturated solution. OSTWALD (loc. cit) has shown that the smallest particle capable of release has an approximate weight of 10^{-11} gram.

In all these cases we have the formation of a system the stability of which is not the greatest possible under the existing conditions of temperature and pressure. There are on the contrary other more stable conditions, which are characterised by the fact that in them a new phase, that is, a physically different component with other properties makes its appearance. In the case of a supersaturated solution of copper sulphate, it is the solid pentahydrate. As a rule such a new phase does not appear of its own accord and the system behaves as if it were in a state of equilibrium and hence stable supersaturated solutions can be kept unchanged for years; but if a small quantity of the absent phase comes in contact with the metastable system, the action at once sets in and the new phase increases until equilibrium is established. Thus we see that the essential condition is the presence of a metastable system which only passes to the more stable state by its inherent forces, after the way

has been opened to it by the external addition of a germ crystal. The germ crystal is not the cause of the reaction because it does not provide for the free energy necessary for the process, but is only the means of starting the process which goes to completion by its own forces after it has been once begun.

Now in a saturated solution of a substance there is equilibrium between the solution and the solid phase of that substance only; in a supersaturated solution there is an excess of the dissolved substance. Hence it seems reasonable that only the same solid phase should release its state of supersaturation; consequently it seems improbable from theoretical considerations that an isomorphous substance with which the solution is not in equilibrium would be able to release its state of supersaturation and this is corroborated by experimental observations.

From this investigation it is clear that isomorphous substances or substances capable of forming solid solutions are not able to release the state of supersaturation of substances with which this work was undertaken and hence considerable doubt is thrown on this test of isomorphism long advocated by numerous workers.

In order to test the hypothesis more thoroughly, works in non-aqueous solvents with various solutes are in progress.

Presidency College, Calcutta.
Imperial College of Science, London.

Scheikunde. — De Heer Ernst Cohen biedt eene mededeeling aan van den Heer Nilratan Dhar: „*On Catalysis*". (Part II).

(Zal in een volgend Zittingsverslag worden opgenomen).

Geologie. — De Heer Molengraaff biedt eene mededeeling aan van den Heer H. A. Brouwer: „*Over de tektoniek der oostelijke Molukken.*"

(Mede aangeboden door den Heer Martin).

Tijdens geologische verkenningstochten, welke door mij in dit jaar op verschillende eilanden der Molukken werden uitgevoerd [1]), werden talrijke gegevens verkregen, die van belang zijn voor de tektoniek van het bereisde gebied. Waar het omvangrijke gesteenten- en fossielenmateriaal nog in het geheel niet is bewerkt, is het niet mijne bedoeling deze gegevens reeds thans in bijzonderheden te

[1]) Vgl. Voorloopige reisberichten in het Tijdschr. v. h. Kon. Ned. Aardr. Gen. 1915 nos. 4 en vgl.

bespreken. Enkele resultaten, die van belang zijn voor den algemeenen tektonischen bouw van het oostelijk gedeelte van den Indischen archipel zullen in het kort nader worden aangeduid.

Nadat ons door de onderzoekingen van MARTIN, WICHMANN, BOEHM, WANNER e.a en door de Molukkenreis van VERBEEK de geologische samenstelling der Molukken in groote trekken was bekend geworden, waren het voornamelijk de beide expeditie op Timor en omliggende eilanden onder leiding van Prof. MOLENGRAAFF te Delft en Prof. WANNER te Bonn, die op tektonisch gebied in het oostelijk gedeelte van onzen archipel baanbrekend hebben gewerkt. Als een der voornaamste voorloopige resultaten dezer expeditie kan worden beschouwd, dat de tektoniek van Timor en nabijgelegen eilanden door groote overschuivingen is gekenmerkt [1] [2]), terwijl reeds de meening werd ontwikkeld, dat dit zeer sterk geplooide en overschoven ketengebergte de geheele Bandazee in de eilandenreeks Timor—Ceram—Boeroe omgeeft en dat daarbuiten de eilandenreeks Soelaeilanden—Obi—Misool geen overschuivingstektoniek vertoont [3]).

Deze meening vindt in mijne onderzoekingen een steun. Ook in West-Nieuw-Guinea vonden we in het gebied ten Zuiden der Mac Luergolf nabij de Westkust een, voor zoover bekend, vrij normaal geplooide tertiaire kalksteen-mergelserie, waarin plaatselijk lagen en knollen van hoornsteen voorkomen en waarvan reeds HIRSCHI [4]) vermeldt, dat de plooiingsassen ongeveer evenwijdig aan de kustlijn verloopen. Dit wijst er op, dat we de grens tusschen het overschoven ketengebergte en zijn voorland zonder overschuivingstektoniek moeten zoeken tusschen de beide bovengenoemde eilandenreeksen. Deze grens is orographisch niet te vervolgen, zooals in de Alpen, waar b.v. de Säntis in „gleich zu Stein erstarrten Wellen eines hoch brandenden Meeres die grünenden Hügel des Appenzeller Landes überragt", doch mijne onderzoekingen stellen mij in staat de grens tusschen het, voor een groot deel door zee bedekte, overschoven ketengebergte en zijn voorland eenigszins nader te bepalen.

Voor zoover de eilandenreeks oostelijk van Timor tijdens Prof.

[1]) J. WANNER. Geologie von West-Timor. Geologische Rundschau, Bd. IV (1913), p. 145.

[2]) G. A. F. MOLENGRAAFF. Folded mountain chains, overthrust sheets and block-faulted mountains in the East-Indian Archipelago. Compte Rendu du XIIme Congrès géologique international. Toronto 1913. Ottawa 1915.

[3]) G. A. F. MOLENGRAAFF. Verslag betreffende de wenschelijkheid van een wetenschappelijk onderzoek van de eilandenreeks tusschen Celebes en Nieuw-Guinea enz. Tijdschr. Kon. Ned. Aardr. Gen. 1914 no. 3, blz. 369 en vlg.

[4]) H. HIRSCHI. Reisen in N.W. Neu-Guinea. Geogr. Ethnogr. Ges. Zürich 1907/08, p. 76.

Molengraaff's expeditie is onderzocht, wordt het bestaan van groote overschuivingen reeds aangenomen tot aan het eiland Babber[1]); ik vond intensief geplooide mesozoische afzettingen op het hoofdeiland Jamdena der Tenimbergroep en om verschillende redenen acht ik het zeer wel mogelijk, dat het overschoven ketengebergte zich ook over deze eilandengroep voortzet. Indien deze onderstelling juist is, zou aan de binnenzijde van dit overschoven mesozoïcum het plaatkalktertiair van het eiland Laibobar voorkomen, dat dan b.v. in een venster zou kunnen zijn ontbloot.

De volgende feiten schijnen mij voor deze onderstelling te spreken. In West-Nieuw-Guinea ten Zuiden der Mac Luergolf, op de Kei-eilanden en op verschillende eilanden der Tenimbergroep komt een tertiaire, jong-eoceene of mioceene plaatkalk- en mergelformatie voor, die op de genoemde plaatsen onderling veel punten van overeenkomst vertoont. De gesteenten zijn dikwijls bitumineus en bevatten soms banden of knollen van hoornsteen. Methaangassen ontwijken uit deze gesteenten op verschillende plaatsen, b.v. nabij de oostkust van Groot-Kei en van het nieuwe eilandje bij Oet (Klein-Kei groep) werd reeds door Verbeek[2]) verondersteld, dat het op de wijze der slikvulkanen langs een antiklinale in deze gesteenten is te voorschijn gekomen. Een slikbron vond ik op het eilandje Mitak der Tenimbergroep, tertiaire plaatkalken en mergels komen in de nabijheid op het eiland Laibobar voor en de aanname, dat ook hier de ontwijkende methaangassen uit laatstgenoemde of dieper liggende gesteenten afkomstig zouden zijn, is met de tot nu toe bekende, hoewel schaarsche, gegevens niet in strijd. De mesozoïsche gesteenten, welke onder de uitwerpselen van deze slikbron zeer talrijk zijn, zouden dan op de tertiaire gesteenten kunnen rusten en b.v. over deze zijn overschoven. Door Wanner[3]) wordt aangenomen, dat in de geheele Timor-Ceramboog de methaangassen en het zoute water der slikvulkanen afkomstig zijn uit de flyschfacies van den boven-trias[4]).

Ik zal thans niet nagaan, in hoeverre deze aanname uit het feit, dat de slikvulkanen welke in flyschgesteenten optreden, uitsluitend brokstukken van flyschgesteenten hebben uitgeworpen, mag worden

[1]) F. A. H. Weckherlin de Marez Oyens. De geologie van het eiland Babber. Handelingen van het XIVe Nat. en Geneesk. Congres. 1913, blz. 463.

[2]) R. D. M. Verbeek. Molukken Verslag. Jaarboek v. h. Mijnwezen 1908. Wetensch. gedeelte, blz. 527.

[3]) J. Wanner, l. c. p. 149.

[4]) In verband met verschillende op het Bureau van het Mijnwezen bekende gegevens werd daar reeds aan deze opvatting getwijfeld, alvorens ik in opdracht naar de Molukken vertrok.

afgeleid. In mijn voorloopig overzicht der geologie van het eiland Rotti [1]) worden reeds enkele moeilijkheden bij een dergelijke aanname aangeduid en, zonder mij thans nader over de primaire ligplaats der olie uit te spreken, wil ik er toch op wijzen, dat de verhoudingen ingewikkelder moeten zijn, dan bij bovengenoemde aanname wordt ondersteld.

Vooreerst scheen het bitumineuze karakter der flyschgesteenten mij een plaatselijk verschijnsel, hetgeen er op zou wijzen, dat de primaire ligplaats niet in deze formatie moet worden gezocht. In Oost-Ceram komen talrijke gas- en oliebronnen voor, ze treden soms uit flyschgesteenten, soms echter uit een kalksteen-mergelformatie te voorschijn, welke habitueel verschillende punten van overeenkomst vertoont met het bovengenoemde tertiair van West-Nieuw-Guinea en de Kei-eilanden, zoodat ze weinig verschillende facies van gesteenten van ongeveer denzelfden ouderdom zouden kunnen zijn.

In het dal der Wai Nief zijn deze witte, grijze en roodachtige kalksteenen en mergels, waarin soms lagen en knollen van hoornsteen voorkomen, zeer goed met over grooten afstand vrij regelmatige zuidwestelijken helling ontbloot. Uit een voorloopig onderzoek van enkele monsters dezer formatie door Dr. L. Rutten, bleek dat deze gesteenten in hoofdzaak verschillende Globigerinidae en sommige ook Pulvinulina cf. tumida Brady bevatten. Hoewel uit het onderzoek dezer enkele monsters de ouderdom der formatie nog niet absolunt vast te stellen was, schrijft Dr. Rutten mij, dat het onderzochte materiaal op hem den indruk maakt van beslist tertiair te zijn, waarschijnlijk post-eoceen. Deze formatie, aan de basis waarvan oölietische kalksteenen optreden, is over een oppervlakte van enkele KM². ontbloot, ze is geheel door flyschgesteenten omgeven en wordt er plaatselijk door bedekt. In innigen samenhang met deze flyschgesteenten komen bruinroode radiolarieten en basische eruptiefgesteenten voor, hetgeen wijst op een chaotische tektoniek [2]) in tegenstelling met de niet zeer intensieve plooiing der bovengenoemde tertiaire gesteenten. Methaangassen en olie treden zoowel uit de kalksteenen en mergels, als uit de omgevende flyschgesteenten te voorschijn. Indien we aannemen, dat de flysch over de, in een venster ontbloote, kalksteenen en mergels is overschoven, dan kan het bovenstaande op bevredigende wijze worden verklaard. De olie en de methaangassen zouden dan primair in de kalksteenen en

[1]) H. A. Brouwer. Voorloopig Overzicht der geologie van het eiland Rotti. Tijdschr. Kon. Ned. Aardr. Gen. 1914, blz 611.

[2]) J. Wanner. Triaspetrefakten der Molukken und des Timorarchipels. Neues Jahrbuch für Min. etc. Beil. Band. XXIV, p. 173.

mergels of in dieper liggende gesteenten voorkomen en ook daar, waar gas of olie uit flyschgesteenten te voorschijn treedt, behoeft hun primaire ligplaats niet zonder meer in deze gesteenten te worden gezocht [1]). Dit laatste zou dan kunnen gelden zoowel voor Oost-Ceram als voor de slikbron op het eiland Nutak der Tenimbergroep.

In West Nieuw-Guinea komt normaal geplooid tertiair, voor zoover bekend, zonder mesozoïsche bedekking voor en de grens van het overschoven ketengebergte zou dan, in verband met het voorkomen van een venster van niet zeer sterk geplooid tertiair in Oost-Ceram, oostelijk van laatstgenoemd eiland onder zee moeten worden gezocht. Aan de oostkust van Groot-Kei vond ik plaatselijk zandsteen en ijzerhoudende gesteenten van mesozoïschen habitus, waarvan het tektonisch verband met de alom verbreide tertiaire kalksteenen en mergels nog niet is opgehelderd, terwijl dan het overschoven ketengebergte zich over de Tenimber-eilanden en Babber naar Timor zou kunnen voortzetten.

Over de geheele lengte van den rand der Alpen helt de geplooide mioceene subalpiene Molasseformatie weg onder de Alpenketens, welke daarover zijn overschoven en plaatselijk is de molasseformatie nog als venster onder de randketens der Alpen zichtbaar.

Indien de bovengenoemde onderstellingen juist zijn, mag de tertiaire kalksteen- en mergelformatie der Oostelijke Molukken en van West-Nieuw-Guinea worden vergeleken met de molasse van het voorland der Alpen.

In hoeverre de eerstgenoemde formatie tot het normaal geplooide voorland en de randzone van het overschoven ketengebergte beperkt is, zal hier thans niet nader worden besproken.

De westelijke voortzetting van het tertiair van West-Nieuw-Guinea ten Zuiden der Mac Luergolf moet grootendeels worden gezocht in het door zee bedekte gebied tusschen Ceram en Misool en ten Noorden hiervan vinden we de, door de groote uitbreiding van jurassische gesteenten gekenmerkte, eilanden der reeks Soela-eilanden—Obi—Misool, waarin geen overschuivingstektoniek kon worden geconstateerd. Soms zijn de lagen hier slechts zeer weinig geplooid. In dezelfde facies komen deze jurassische gesteenten voor op verschillende plaatsen en tot op grooten afstand in Noord-Nieuw-Guinea (rivier Tawarin op 139° 45′ O. L.) en het schijnt, dat de voortzetting van het mesozoïcum der bovengenoemde eilanden over deze plaatsen op

---

[1]) In Oost-Ceram wordt thans geboord in de kalksteenen zonder flyschbedekking welke in het dal der W. Nief zijn ontbloot. Deze kalksteenen zijn nog niet doorboord.

Nieuw-Guinea moet worden gezocht. Door Suess [1]) werd ondersteld, dat het ketengebergte van Ceram zich eveneens over Nieuw-Guinea in de richting van het Charles Louisgebergte met oost-westelijke strekking zou voortzetten en Boehm [2]) heeft zich bij deze zienswijze aangesloten.

Naar mijne meening kunnen de thans bekende gegevens eenvoudig worden verklaard door de aanname, dat het tertiair van West-Nieuw-Guinea ten Zuiden der Mac Luergolf samenhangt met het tertiair der Kei-eilanden en dat het ketengebergte van Ceram in zuidelijke richting ombuigt. De binnenste zone der gneissen en glimmerschisten van West- en Midden-Ceram vinden we terug op het eiland Koer en nog verder zuidelijk tot het eiland Tadoh der Drie Gebroeders; oostelijk van deze eilanden hangt dan het normaal geplooide tertiair met omgebogen strekking samen met het tertiair van West-Nieuw-Guinea, terwijl de mesozoïsche gesteenten, welke in Oost-Ceram een groote uitgebreidheid hebben en hier gedeeltelijk nog over tertiair, dat in sommige punten overeenkomt met dat van West-Nieuw-Guinea, zijn overschoven, in het grootendeels verzonken gebied tusschen Oost-Ceram en de Tenimber-eilanden slechts in geringe hoeveelheid worden aangetroffen.

Slechts het zuidwestelijk deel van het eiland Groot Obi en het eiland Gomoemoe der Obigroep schijnen, wat hun geologische samenstelling betreft, te behooren tot de reeks Soela-eilanden—Obi—Misool. Het noordelijk deel van Groot Obi en de overige eilanden der Obigroep vertoonen door de groote uitbreiding van verschillende intrusief- en effusiefgesteenten (o. m. veel serpentijnen) en door de ontwikkeling van tertiaire kalksteenen, zandsteenen en conglomeraten overeenkomst met de noordelijke Molukken. Een jong ketengebergte, waarin de jong-tertiaire afzettingen intensief zijn geplooid, zet zich van N. W. Nieuw-Guinea af over Waigeoe en Lalawati tot in dit gebied voort.

In het noordwestelijk deel van Groot-Obi vond ik andesiet met jongen habitus concordant door serpentijn bedekt, waaruit naar mijne meening mag worden afgeleid, dat althans een deel der serpentijnen in de Molukken *van effusieven oorsprong en van betrekkelijk jongen, tertiairen of jong-mesozoïschen ouderdom moet zijn.* Dit werpt een geheel ander licht op de verbreiding en den ouderdom der verschillende eruptiefgesteenten in dit gedeelte van onzen archipel. Indien n.l. serpentijnen van ongeveer gelijken ouderdom

[1]) E. Suess. La Face de la Terre III. 1, p. 318

[2]) G. Boehm. Neues aus dem Indo Austr. Archipel. Neues Jahrbuch für Min. etc. Beil. Band XXII. 1906, blz. 404.

zijn als effusiefgesteenten van jongen habitus, hebben deze jongere gesteenten — nog afgezien van de jongste, welke vulkaanvorm vertoonen — waarschijnlijk een zeer groote uitgebreidheid. Op de grootere eilanden zijn deze gesteenten over groote oppervlakten ontbloot en waar dergelijke gesteenten de kleinere eilanden geheel opbouwen, bewijst dit nog niet, dat hier centra van vulkanische werkzaamheid bestonden, welke door vulkaanspleten kunnen worden verbonden. Het kunnen zeer goed de resten zijn van een veel grooter uitbreiding dezer gesteenten in thans grootendeels door de zee bedekt gebied.

Van een onderverdeeling der verschillende jongere effusiefgesteenten zal, daar het materiaal nog in het geheel niet mikroskopisch is onderzocht, voorloopig worden afgezien. Dat de serpentijnen, althans ten deele, niet onder dan jong-mesozoïsch zijn, strookt met Verbeek's [1]) oorspronkelijke opvatting, waarbij verschillende gabbro's, porfyrieten, melafyren, peridotieten en serpentijnen, welke gedeeltelijk een jongeren habitus bezitten, als van waarschijnlijk cretaceïschen ouderdom worden beschouwd; ook op andere plaatsen in den archipel zijn soortgelijke gesteenten van cretaceïschen ouderdom bekend.

Naar mijne meening schijnen de thans bekende gegevens er op te wijzen, dat in de oostelijke Molukken mogen worden onderscheiden:

1. *een door overschuivingstektoniek gekenmerkte zone*, die de Bandazee aan de binnenzijde omgeeft. Slechts de jongste tertiaire sedimenten hebben deze overschuivingen niet meegemaakt.

2. *een zone zonder overschuivingstektoniek*, waarin de mesozoïsche en tertiaire sedimenten soms intensief, soms weinig of niet zijn geplooid. Deze zone ligt buiten 1 en nabij de grens vinden we 1 over 2 overschoven.

3. *een verder noordelijk gelegen jong ketengebergte*, dat zich van af N.W. Nieuw-Guinea over Waigeoe en Salawati in de oostelijke Molukken voortzet en waarin de jong-tertiaire sedimenten soms intensief zijn geplooid.

Behalve door plooiing wordt de tektoniek der oostelijke Molukken ook door zeer talrijke breuken beheerscht. Naast de vele bekende noemen we b.v. nog een groot aantal op de Soela-eilanden, die door het voorkomen van warme bronnen en ook door de topographie in het terrein dikwijls gemakkelijk kunnen worden vervolgd. Ook langs het Sibellagebergte op Batjan komen talrijke warme bronnen voor. Sommige breuken zijn vulkaanspleten, doch, zooals reeds boven

[1]) R. D. M. Verbeek. Voorloopig Verslag over een geologische reis door het oostelijk gedeelte van den Indischen Archipel in 1899. Extra bijv. Javasche Courant 1900, N°. 66, blz. 11.

werd opgemerkt, moeten de breuken dikwijls jonger zijn dan de oudere vulkanische gesteenten, zoodat dan de plaatsen waar deze gesteenten in grootendeels verzonken gebied worden aangetroffen, niet door vulkaanspleten mogen worden verbonden.

Voor de boekerij biedt de Heer G. A. F. Molengraaff ten geschenke aan een exemplaar van het Jaarboek voor het Mijnwezen in Nederlandsch Oost-Indië, jaargang 43 (1914), bevattende „Nederlandsche Timor-expeditie, 1910—1912". I. De geologie van het eiland Letti, naar onderzoekingen te velde verricht door H. A. Brouwer en G. A. F. Molengraaff, met medewerking van anderen. (Tekst met atlas).

De Voorzitter brengt in herinnering dat in de buitengewone vergadering der Afdeeling van 30 October l.l. werd besloten, met het oog op den eersten Kerstdag, die dit jaar zal vallen op den laatsten Zaterdag van December, de December-vergadering een week te vervroegen en dus te houden op Zaterdag 18 December a.s.

De vergadering wordt gesloten.

ERRATUM.

In het verslag der Vergadering van 25 September 1915, p. 621, in formule (23) leze men $f^{-2}_{(inv)}$ in pl. v. $f^{1}_{(inv}$.

(18 December, 1915).